

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 9 月 30 日 (30.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/083194 A1(51) 国際特許分類⁷: C07D 271/10, C09K
11/06, C07C 13/567, 1/34

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003418

(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 15 日 (15.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-72773 2003 年 3 月 17 日 (17.03.2003) JP
特願2003-139675 2003 年 5 月 16 日 (16.05.2003) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ヒロセエ
ンジニアリング株式会社 (HIROSE ENGINEERING,
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒146-0092 東京都 大田区 下丸子
2 丁目 14 番 8 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

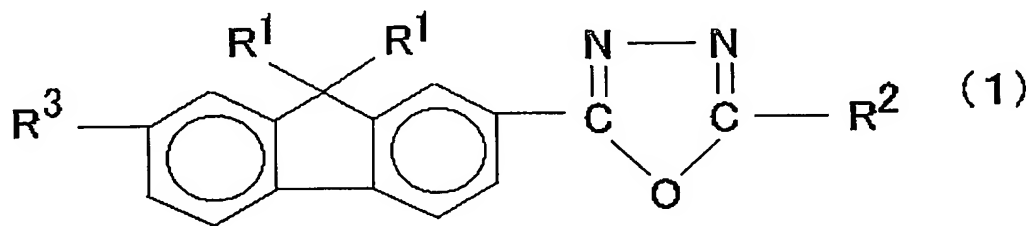
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 仲矢 忠雄
(NAKAYA, Tadao) [JP/JP]; 〒113-0033 東京都 文京
区 本郷二丁目 3 5-1 6 コータス弓町 4 0 2 号
Tokyo (JP). 松本 良二 (MATSUMOTO, Ryoji) [JP/JP];
〒614-8087 京都府 八幡市 八幡神原 2 4 Kyoto (JP).
飛田 道昭 (TOBITA, Michiaki) [JP/JP]; 〒246-0036 神
奈川県 横浜市 瀬谷区 北新 6-1 2 Kanagawa (JP). 犀
川 知行 (SAIKAWA, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒243-0406 神
奈川県 海老名市 国分北 1-3 3-1 5 レオパレス
B P 2 4 6 A 館 1 0 2 号 Kanagawa (JP). 江藤 直伸
(ETOH, Naonobu) [JP/JP]; 〒245-0016 神奈川県 横浜市
泉区和泉町 5 2 9 1 フォンテーヌ ANN 1-1 0 3Kanagawa (JP). 石飛 達郎 (ISHITOBI, Tatsuro) [JP/JP];
〒243-0406 神奈川県 海老名市 国分北 1-3 3-1 5
レオパレス B P 2 4 6 A 館 1 0 4 号 Kanagawa (JP).(74) 代理人: 福村 直樹 (FUKUMURA, Naoki); 〒151-0053
東京都 渋谷区 代々木 2-2 1-1 0 代々木パレス 4 F
Tokyo (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: BLUE LIGHT-EMITTING COMPOUND, METHOD FOR PRODUCING SAME AND LIGHT-EMITTING DEVICE
UTILIZING SAME

(54) 発明の名称: 青色発光化合物、その製造方法及びそれを利用した発光素子



(57) Abstract: A blue light-emitting compound is disclosed which emits a blue light with high luminance for a long time when electrical energy is applied. A method for producing such a blue light-emitting compound and a light-emitting device utilizing the compound are also disclosed. The blue light-emitting compound is characterized by having a structure represented by the following formula (1): (1)

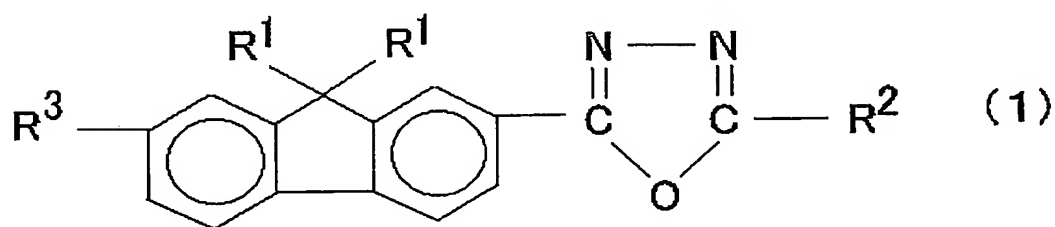
[続葉有]



(57) 要約:

本発明は、本発明は、電氣的印加エネルギーを加えると高輝度でかつ発光時間の長い青色光を発することができる青色発光化合物、その製造方法及びそれを利用した発光素子を提供することを、その課題とし、

本発明に係る青色発光化合物は、例えば、以下の式（１）で示される構造を有することを特徴とする。



明 細 書

青色発光化合物、その製造方法及びそれを利用した発光素子

技術分野

本発明は、青色発光化合物、その製造方法及びそれを利用した発光素子に関し、さらに詳しくは、電氣的印加エネルギーを加えると高輝度でかつ発光時間の長い青色光を発することができる青色発光化合物、その製造方法及びそれを利用した発光素子に関する。

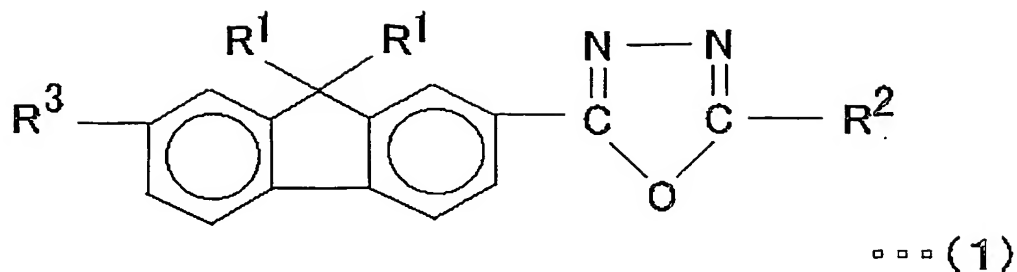
背景技術

従来、有機発光素子（有機EL素子とも称されている。）として、種々の有機化合物が提案されている。しかし、高輝度で、しかも長時間に渡って持続的に青色発光することができる有機化合物は、未だ開発されていないのが現状である。

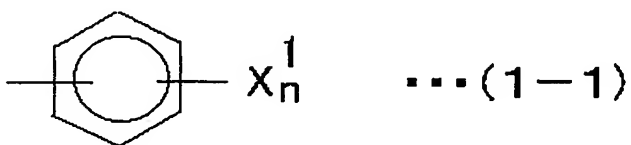
この発明の目的は、高い発光輝度で青色に、しかも長時間に渡って持続的に発光する青色発光化合物、その製造方法及びそれを利用した発光素子を提供することにある。

発明の開示

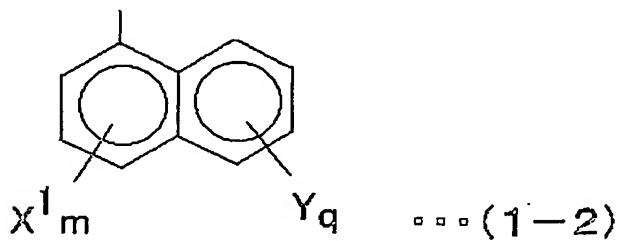
前記課題を解決するための手段として、
請求項1は、以下の式（1）で示される構造を有することを特徴とする青色発光化合物であり、



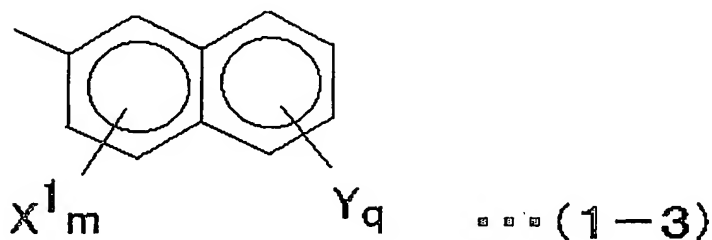
(ただし、式 (1) において、 R^1 は、炭素数 1 ～ 15 のアルキル基、炭素数 6 ～ 15 のシクロアルキル基、又は以下の式 (1-1) ～ (1-4) で表されるアリール基を示し、二つの R^1 は同一であっても相違していても良い。 R^2 は、以下の式 (1-1) ～ (1-4) で表されるアリール基又はフリル基を示す。 R^3 は式 (2) で示される基、又は水素原子を示す。



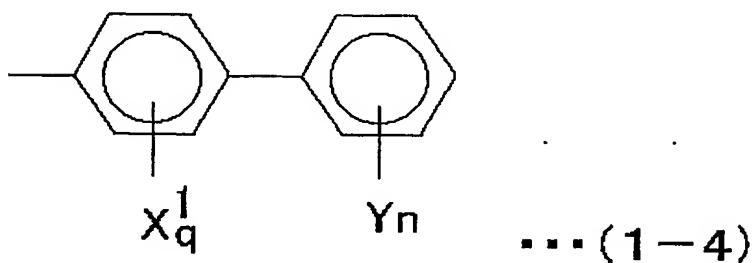
(ただし、式中、 X^1 は、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のフッ素原子含有アルキル基又は水素原子を示し、 n は、1 ～ 5 の整数を示す。)



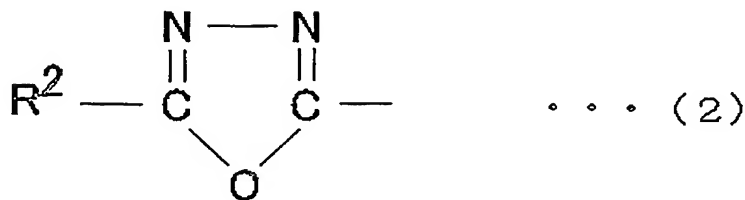
(ただし、式中、 X^1 は前記と同様の意味を示し、 Y は、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のフッ素原子含有アルキル基又は水素原子を示す。 m は、1 ～ 3 の整数を示し、 q は、1 ～ 4 の整数を示す。又、 X^1 及び Y は、互いに同一であっても相違していてもよい。)



(ただし、式中、 X^1 、 Y 、 m 及び q は、前記と同様の意味を示す。又、 X^1 及び Y は、互いに同一であっても相違していてもよい。)

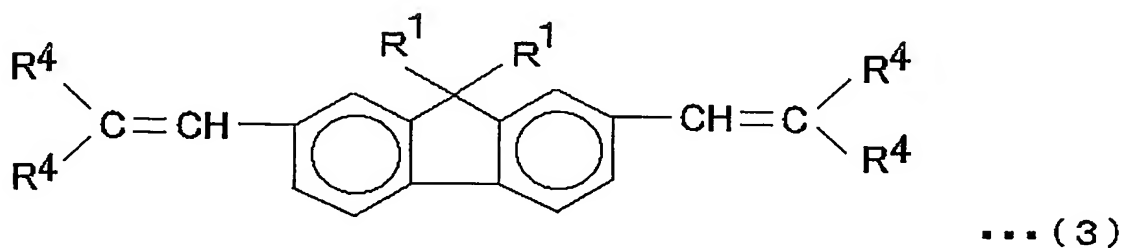


(ただし、式中、 X^1 、 Y 、 n 及び q は、前記と同様の意味を示す。又、 X^1 及び Y は、互いに同一であっても相違していてもよい。)

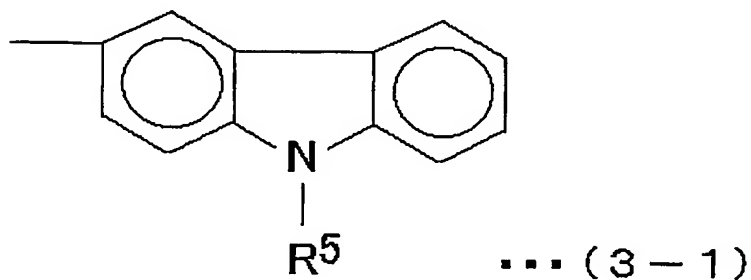


(ただし、式(2)における R^2 は前記と同じ意味を示す。式(1)における R^3 が式(2)で示される基である場合には、一方のオキサジアゾリル基に結合する R^2 と他方のオキサジアゾリル基に結合する R^2 とは、互いに同一であっても相違していても良い。

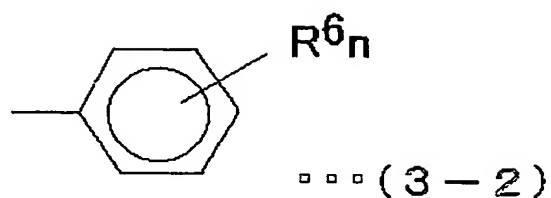
請求項2は、以下の式(3)で示される構造を有することを特徴とする青色発光化合物であり、



(ただし、式中、 R^1 は、前記請求項1におけるのと同様の意味を示す。 R^4 は、水素原子若しくは以下の式(3-1)又は(3-2)で表されるアリール基を示す。4個の R^4 は、互いに同一であっても相違していてもよい。)

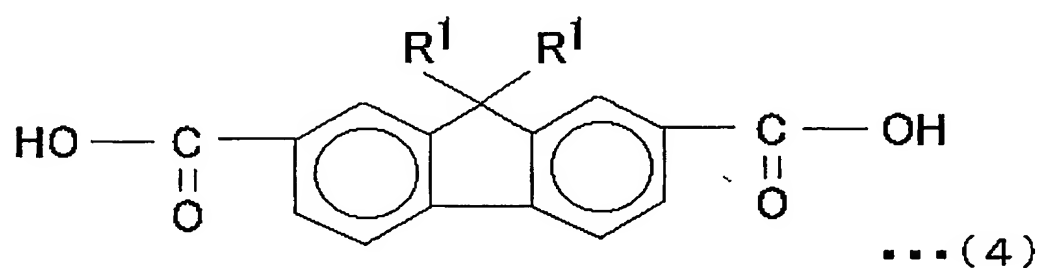


(ただし、式(3-1)において、 R^5 は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。)

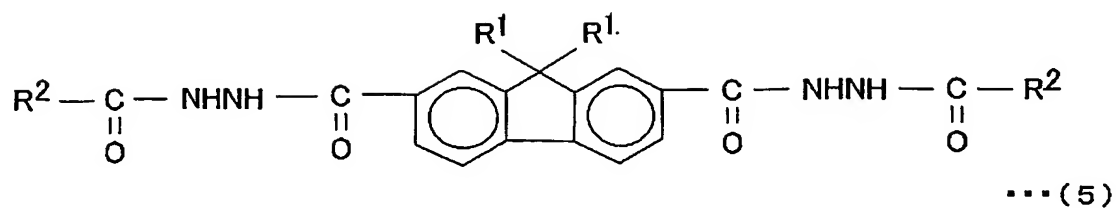


(ただし、式 (3-2) において、 R^6 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示し、 n は、前記請求項 1 におけるのと同様の意味を示す。)

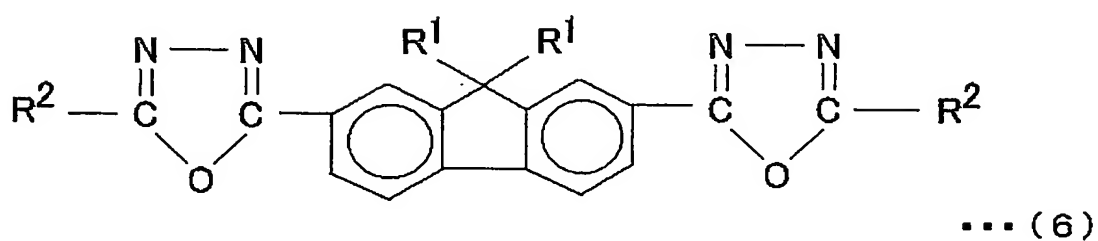
請求項 3 は、式 (4) で示されるジカルボン酸化合物とハロゲン化剤とを反応させて得られる酸クロリド化合物とヒドラジド化合物とを反応させて得られる式 (5) で示される青色発光化合物中間体を脱水反応させることを特徴とする前記式 (6) で示される青色発光化合物の製造方法であり、



(ただし、式中、 R^1 は、前記請求項 1 におけるのと同様の意味を示す。)

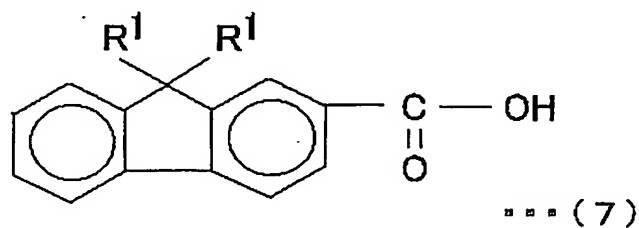


(ただし、式中、 R^1 及び R^2 は、前記請求項 1 におけるのと同様の意味を示す。)

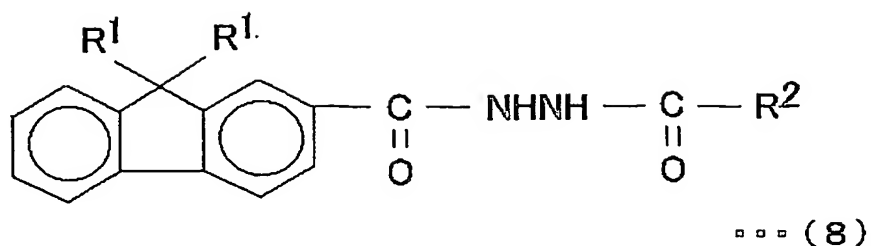


(ただし、 R^1 及び R^2 は、前記と同様の意味を示す。)

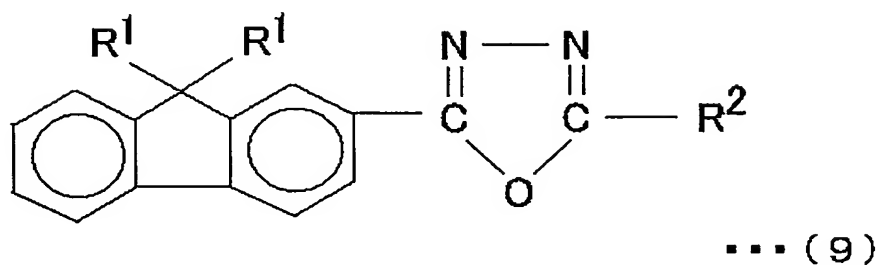
請求項 4 は、式 (7) で示されるカルボン酸化合物とハロゲン化剤とを反応させて得られる酸クロリド化合物とヒドラジド化合物とを反応させて得られる式 (8) で示される中間体を脱水反応させることを特徴とする前記式 (9) で示される青色発光化合物の製造方法であり、



(ただし、式中、 R^1 は、前記請求項 1 におけるのと同様の意味を示す。)

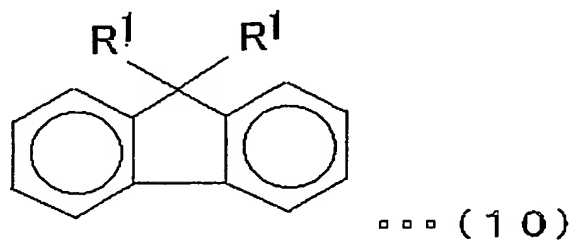


(ただし、式中、 R^1 及び R^2 は、前記請求項 1 におけるのと同様の意味を示す。)

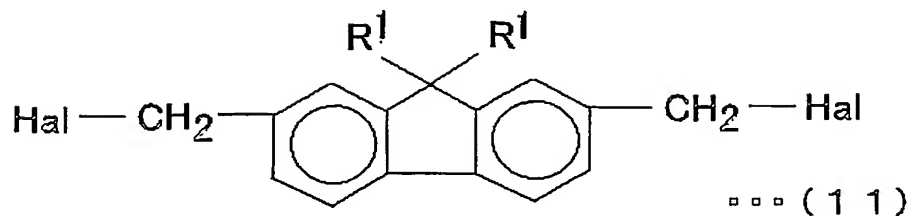


(ただし、式中、 R^1 及び R^2 は、前記と同様の意味を示す。)

請求項 5 は、式 (10) で示されるフルオレン化合物をハロゲン化させて得られる式 (11) で示される芳香族ハロゲン化合物とトリフェニルホスフィンとを反応させて得られる有機リン化合物とカルボニル化合物とを反応させることを特徴とする前記請求項 2 における式 (3) で示される青色発光化合物の製造方法であり、



(ただし、式中、 R^1 は、前記請求項 1 におけるのと同様の意味を示す。)



(ただし、式中、 R^1 は、前記請求項 1 におけるのと同様の意味を示し、又、H a l は、ハロゲン原子を示す。)

請求項 6 は、一対の電極間に、前記式 (1) 又は (3) で示される青色発光化合物を含有する発光層を設けてなることを特徴とする発光素子である。

図面の簡単な説明

図 1 は、この発明に係る一例としての発光素子を示す説明図である。

図 2 は、この発明に係る他の例としての発光素子を示す説明図である。

図 3 は、この発明に係るその他の例としての発光素子を示す説明図である。

図 4 は、この発明に係る更に他の例としての発光素子を示す説明図である。

図 5 は、この発明の実施例 1 で得られた青色発光化合物の NMR スペクトルチャートである。

図 6 は、この発明の実施例 1 で得られた青色発光化合物の I R スペクトルチャートである。

図 7 は、この発明の実施例 1 で得られた青色発光化合物の蛍光スペクトルチャートである。

図 8 は、この発明の実施例 2 で得られた青色発光化合物の N M R スペクトルチャートである。

図 9 は、この発明の実施例 2 で得られた青色発光化合物の I R スペクトルチャートである。

図 1 0 は、この発明の実施例 2 で得られた青色発光化合物の蛍光スペクトルチャートである。

図 1 1 は、この発明の実施例 3 で得られた青色発光化合物の N M R スペクトルチャートである。

図 1 2 は、この発明の実施例 3 で得られた青色発光化合物の I R スペクトルチャートである。

図 1 3 は、この発明の実施例 3 で得られた青色発光化合物の蛍光スペクトルチャートである。

図 1 4 は、この発明の実施例 4 で得られた青色発光化合物の N M R スペクトルチャートである。

図 1 5 は、この発明の実施例 4 で得られた青色発光化合物の I R スペクトルチャートである。

図 1 6 は、この発明の実施例 4 で得られた青色発光化合物の蛍光スペクトルチャートである。

図 1 7 は、この発明の実施例 5 で得られた青色発光化合物の N M R スペクトルチャートである。

図 1 8 は、この発明の実施例 5 で得られた青色発光化合物の I R スペクトルチャートである。

図 1 9 は、この発明の実施例 5 で得られた青色発光化合物の蛍光スペクトルチャートである。

図 2 0 は、この発明の実施例 6 で得られた青色発光化合物の N M R スペクトルチャートである。

図 2 1 は、この発明の実施例 6 で得られた青色発光化合物の I R スペクトルチャートである。

図 2 2 は、この発明の実施例 7 で得られた青色発光化合物の N M R スペクトルチャートである。

図 2 3 は、この発明の実施例 7 で得られた青色発光化合物の I R スペクトルチャートである。

図 2 4 は、この発明の実施例 8 で得られた青色発光化合物の N M R ス

ペクトルチャートである。

図 2 5 は、この発明の実施例 8 で得られた青色発光化合物の I R スペクトルチャートである。

図 2 6 は、この発明の実施例 9 で得られた青色発光化合物の N M R スペクトルチャートである。

図 2 7 は、この発明の実施例 9 で得られた青色発光化合物の I R スペクトルチャートである。

図 2 8 は、この発明の実施例 1 0 で得られた青色発光化合物の蛍光スペクトルチャートである。

図 2 9 は、この発明の実施例 1 1 で得られた青色発光化合物の N M R スペクトルチャートである。

図 3 0 は、この発明の実施例 1 1 で得られた青色発光化合物の I R スペクトルチャートである。

図 3 1 は、この発明の実施例 1 1 で得られた青色発光化合物の蛍光スペクトルチャートである。

図 3 2 は、この発明の実施例 1 2 で得られた青色発光化合物の N M R スペクトルチャートである。

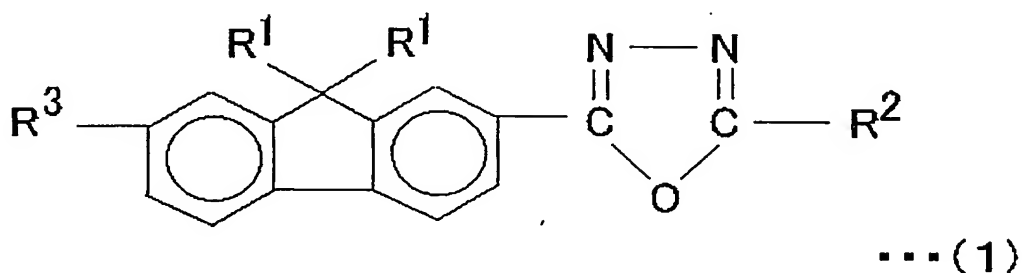
図 3 3 は、この発明の実施例 1 2 で得られた青色発光化合物の I R スペクトルチャートである。

図 3 4 は、この発明の実施例 1 2 で得られた青色発光化合物の蛍光スペクトルチャートである。

図 3 5 は、この発明の実施例 1 2 で得られた青色発光化合物の蛍光スペクトルチャートである。

発明を実施するための最良の形態

本発明に係る青色発光化合物は、以下の式 (1) で示される構造を有する。



本発明に係る式 (1) で示される青色発光化合物は、一分子のフルオレン骨格と少なくとも一分子、好ましくは二分子の 1,3,4-体オキサジアゾール骨格とを有して成る基本骨格を有する。

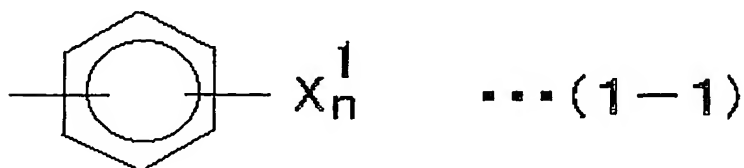
前記フルオレン骨格の 9 位の位置にある炭素は、少なくとも一分子の R¹ と結合し、前記 1,3,4-体オキサジアゾールにおける前記フルオレンと結合する炭素と異なる炭素が R² と結合する。

前記 R¹ は、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基、炭素数 6 ~ 15 のシクロ

アルキル基、又は以下において説明される式（１－１）～（１－４）で表されるアリール基を示し、又、前記 R^2 は、以下において説明される式（１－１）～（１－４）で表されるアリール基又はフリル基を示す。なお、二つの R^1 は、互いに同一であっても相違していてもよい。

前記 R^1 で示されるところの、１～１５個の炭素を有するアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等を挙げることができ、中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の１～１０個の炭素を有するアルキル基が好ましく、特に炭素数１～６のアルキル基が好ましい。

前記 R^1 で示されるところの、６～１５個の炭素を有するシクロアルキル基としては、置換基の結合していないシクロアルキル基、アルキル基の置換したシクロアルキル基等を挙げることができ、これらの中でもシクロアルキル基が好ましい。



前記式 (1-1) で示されるアリール基は、フェニル基を基本骨格とする。

前記式 (1-1) における X^1 は、1～10個の炭素を有するアルキル基、1～10個の炭素原子を有するフッ素原子含有アルキル基又は水素原子を示す。

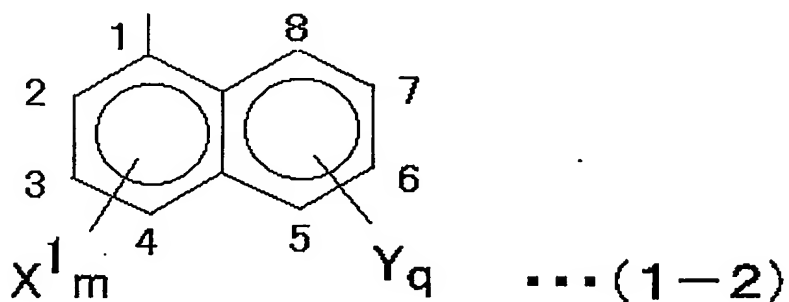
前記 X^1 で示される、1～10個の炭素を有するアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等を挙げることができ、中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等が好ましい。

前記 X^1 で示される、1～10個の炭素原子を有するフッ素原子含有アルキル基は、少なくとも1個のフッ素原子を有していればよく、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、1,1-ジフルオロエチル基、1,2-ジフルオロエチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,2-トリフルオロエチル基、1,2,2-トリフルオロエチル基、1,1,2,2-テトラフルオロエチル基、1,1,1,2,2-ペンタフルオロエチル基、1-フルオロプロピル基、2-フルオロプロピル基、1,1-ジフルオロプロピル基、1,2-ジフルオロプロピル基、1,3-ジフルオロプロピル基、2,2-ジフルオロプロピル基、1,1,1-トリフルオロプロピル基、1,1,2-トリフルオロプロピル基、1,2,3-トリフルオロプロピル基、1,2,2-トリフルオロプロピル基、1,3,3-トリフルオロプロピル基等を挙げることができ、中でも、1～3個の炭素を有するフッ素原子含

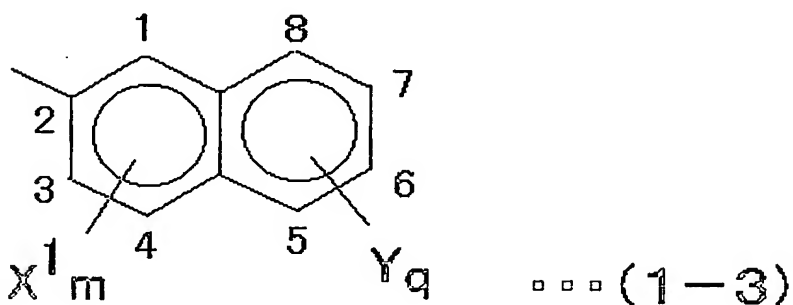
有アルキル基が好ましい。

前記式（１－１）における n は、前記フェニル基に結合することができる前記 X^1 の数を示し、前記フェニル基は、１～５個の前記 X^1 を有することができる。

又、前記アリール基は、以下の式（１－２）又は（１－３）で示すことができる。なお、これらの式における１～８の数字は、位置番号を示す。



式（１－２）で示されるアリール基は、ナフチル基を基本骨格とし、２位、３位又は４位の位置の少なくとも一つの位置において X^1 と結合し、さらに、５位、６位、７位又は８位の位置の少なくとも一つの位置において Y と結合する。



式(1-3)で示されるアリール基は、ナフチル基を基本骨格とし、1位、3位又は4位の位置の少なくとも一つの位置において X^1 と結合し、さらに、5位、6位、7位又は8位の位置の少なくとも一つの位置においてYと結合する。

前記式(1-2)及び(1-3)における X^1 は、前記式(1-1)の説明において述べたとおりである。

前記式(1-2)及び(1-3)におけるmは、前記ナフチル基に結合する前記 X^1 の結合数を示し、前記ナフチル基は、1～3個の前記 X^1 を有することができる。

前記Yは、1～10個の炭素を有するアルキル基、1～10個の炭素を有するフッ素原子含有アルキル基又は水素原子を示す。

前記Yで示されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等を挙げることができる。

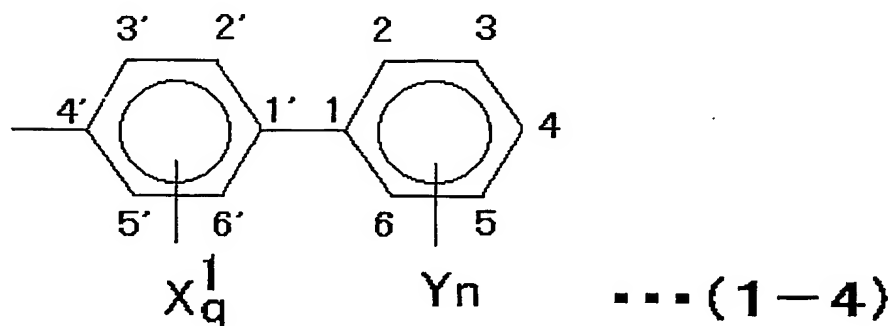
前記フッ素原子含有アルキル基としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、1,1-ジフルオロエチル基、1,2-ジフルオロエチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,2-トリフルオロエチル基、1,2,2-トリフルオロエチル基、1,1,2,2-テトラフルオロエチル基、1,1,2,2,2-ペンタフルオロエチル基、1-フルオロプロピル基、2-フルオロプロピル基、1,1-ジフルオロプロピル

基、1,2-ジフルオロプロピル基、1,3-ジフルオロプロピル基、2,2-ジフルオロプロピル基、1,1,1-トリフルオロプロピル基、1,1,2-トリフルオロプロピル基、1,2,3-トリフルオロプロピル基、1,2,2-トリフルオロプロピル基、1,3,3-トリフルオロプロピル基等の、1～3個の炭素を有するフッ化アルキル基を挙げることができる。

前記式（1－2）及び（1－3）における q は、前記ナフチル基に結合することができる前記 Y の数を示し、前記ナフチル基は、1～4個の前記 X^1 を有することができる。

なお、前記式（1－2）及び（1－3）において、 X^1 及び Y は、互いに同一であっても相違していてもよい。

さらに、前記アリール基は、以下の式（1－4）で示すことができる。なお、この式における 1～6 及び 1'～6' の数字は、位置番号を示す。

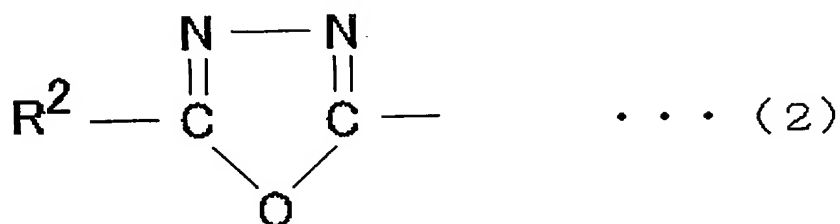


前記式（1－4）で示されるアリール基は、ビフェニル基を基本骨格とし、2'位、3'位、5'位又は6'位の位置の少なくとも一つの位置において X^1 と結合し、さらに、2位、3位、5位又は6位の位置の少なくとも一つの位置において Y と結合する。

前記 X^1 並びに Y 及び n 並びに q は、前記式 (1-1)、(1-2) 及び (1-3) の説明において述べたとおりである。

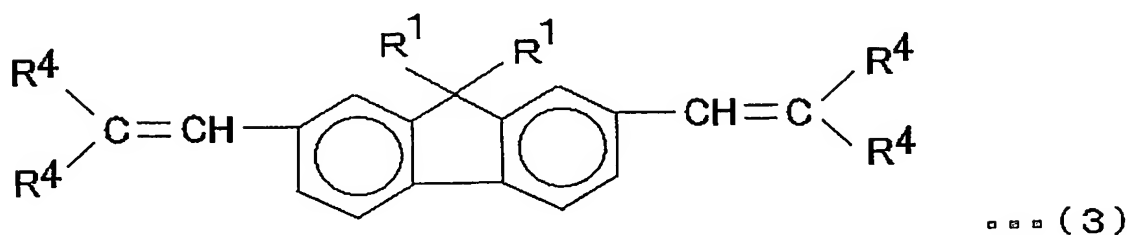
前記式 (1-4) においても又、 X^1 及び Y は、互いに同一であっても相違していてもよい。

前記 R^3 は式 (2) で示される。



式 (2) において、 R^2 は前記と同様である。

又、本発明に係る青色発光化合物は、以下の式 (2) で示される構造を有する。



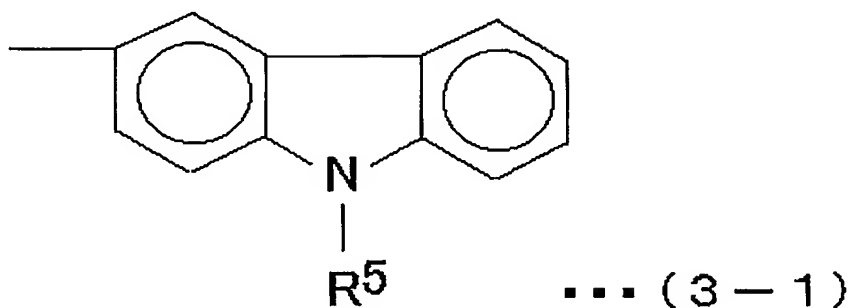
本発明に係る式 (3) で示される青色発光化合物は、一分子のフルオ

レン骨格と二分子の不飽和二重結合基 ($-\text{CH}=\text{C}(\text{R}^4)_2$) とを有する基本骨格を有する。

前記フルオレンの 9 位の位置にある炭素は、少なくとも一分子の R^1 と結合し、前記不飽和二重結合基の 2 位の位置にある炭素は、少なくとも一分子の R^4 と結合する。

前記 R^1 は、前記式 (1) における R^1 と同様である。

前記 R^4 は、水素原子、又は式 (3-1) 又は (3-2) で示されるアリール基を示す。2 個の R^1 は互いに同一であっても相違していても良い。4 個の R^4 は、互いに同一であっても相違していてもよい。

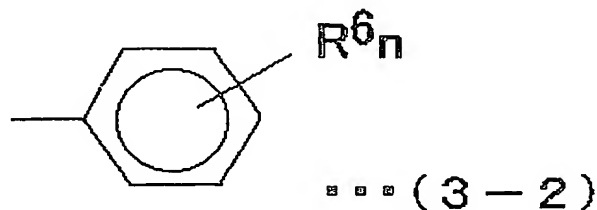


ただし、式 (3-1) において R^5 は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示す。

前記 R^5 は、水素原子又は 1 ~ 5 個の炭素を有するアルキル基を示す。

前記 R^5 で示される、1 ~ 5 個の炭素を有するアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル

基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基等を挙げることができ、中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等の1～3個の炭素有するアルキル基が好ましい。



前記式(3-2)における R^6 は、水素原子又は1～5個の炭素有するアルキル基を示す。

前記1～5個の炭素有するアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基等を挙げることができ、中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等の1～3個の炭素有するアルキル基が好ましい。

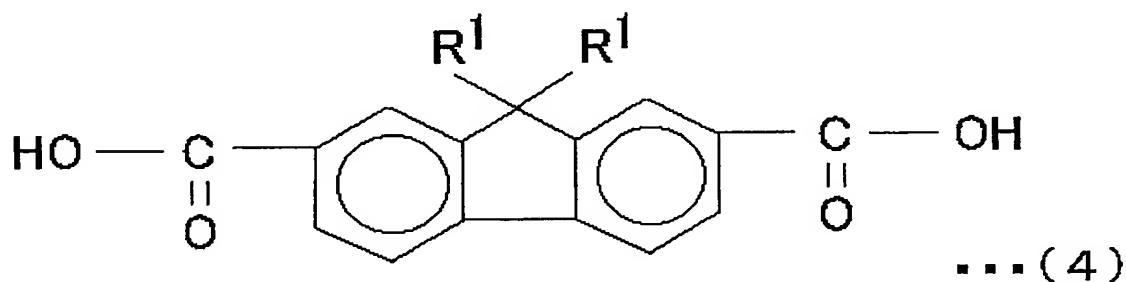
又、前記式(3-2)における n は、前記フェニル基に結合することができる前記 R^6 の数を示し、前記フェニル基は、1～5個の前記 R^6 を有することができる。

式(1)及び(3)で示される青色発光化合物は、 R^1 が電子供与性基であり、 R^2 及び R^4 で示される嵩高いアリアル基によりフルオレン

骨格が周囲からの影響を受けにくいことから、青色発光化合物の基本骨格において、 π 電子雲は、その密度が高くなり、より安定化するので、僅かのエネルギーにより青色発光が容易になるものと推察される。この発明に係る青色発光化合物は、 R^1 という電子供与性基が青色発光化合物の基本骨格における π 電子雲に電子を供与するという構造により特徴付けられる。この青色発光化合物は、安定した骨格構造を有するので、化学的に安定となり、過酷な使用条件下においても、劣化しないという特異性を発揮する。

本発明に係る式（１）で示される青色発光化合物は、次のようにして製造することができる。

すなわち、以下の式（４）で示されるジカルボン酸化合物とハロゲン化剤とを反応させる。

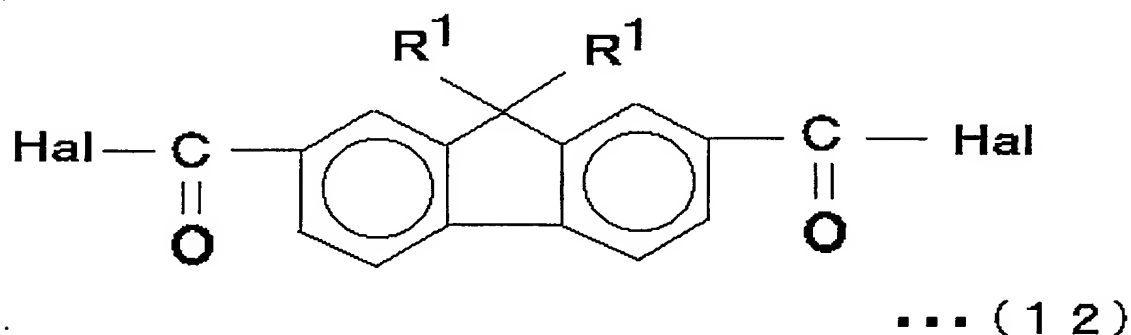


ただし、式中、 R^1 は、前述のとおりである。

前記ハロゲン化剤としては、カルボキシル基の水酸基をハロゲン原子に置換することのできる一般的な剤を使用することができる。ハロゲン化剤の具体例としては、塩化チオニル、塩化スルフェニル、塩化スルフ

リル、三塩化リン、五塩化リン、フッ化水素、三フッ化塩素、三フッ化リン、五フッ化ヨウ素、臭化水素、次亜臭素酸、臭化チオニル等を挙げることができる。

前記式(4)で示されるジカルボン酸化合物と前記ハロゲン化剤とは、溶媒中で加熱することにより容易に反応する。前記溶媒としては、無水酢酸、酢酸、炭素数が5以下である酸無水物、ベンゼン及びトルエン等の芳香族系溶剤、ジオキサン等を使用することができる。反応温度は、通常30～120℃、好ましくは60～90℃である。反応の終了後には、常法に従って精製操作及び分離操作をすることにより以下の式(7)で表される酸クロリド化合物を得ることができる。



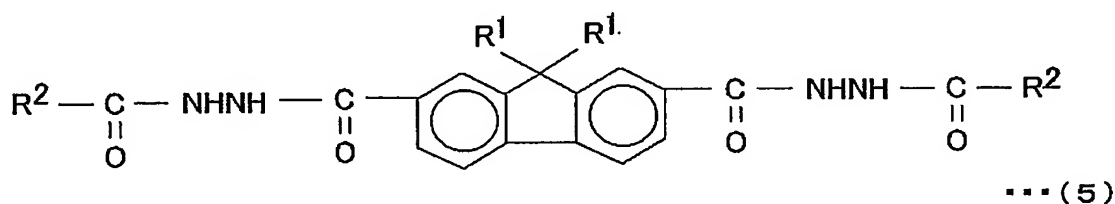
ただし、式(12)中、R¹は、式(1)におけるのと同様の意味を示し、Halは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子を示す。

前記式(12)で示される酸クロリド化合物と式(13)で示されるヒドラジド化合物とを反応させる。



但し、式（１３）において、 R^2 は、式（１）における R^2 と同じ意味を示す。

前記酸クロリド化合物と前記ヒドラジン化合物との反応は、溶媒中で加熱することにより容易に進行する。該溶媒としては、無水酢酸、酢酸、炭素数が５以下である酸無水物、ベンゼン及びトルエン等の芳香族系溶剤、ジオキサン、ピリジン、テトラヒドロフラン等を使用することができる。反応温度は、通常３０～８０℃である。反応の終了後には、常法に従って精製操作及び分離操作をすることにより以下の式（５）で示される青色発光化合物中間体を得ることができる。

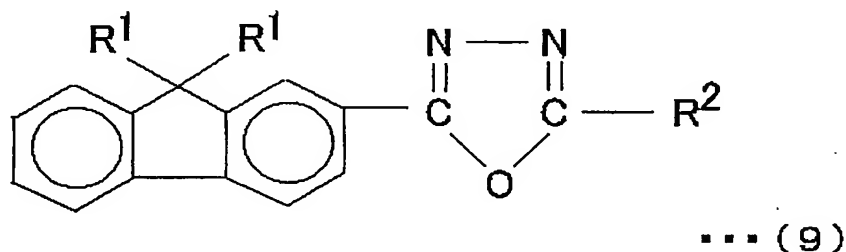


但し、式（５）における R^1 及び R^2 は式（１）におけるのと同様の意味を示す。

前記式（５）で示される青色発光化合物中間体を溶媒中で加熱すると炭素原子に結合する酸素原子と窒素原子に結合する水素原子との間で、脱水反応を開始する。該溶媒としては、無水酢酸、酢酸、炭素数が５以下である酸無水物、ベンゼン及びトルエン等の芳香族系溶剤、ジオキサン、ピリジン、テトラヒドロフラン、塩化ホスホリル等を使用することができる。反応温度は、通常３０～８０℃である。反応の終了後には、常法に従って精製操作及び分離操作をすることにより本発明に係る青色発光化合物を得ることができる。

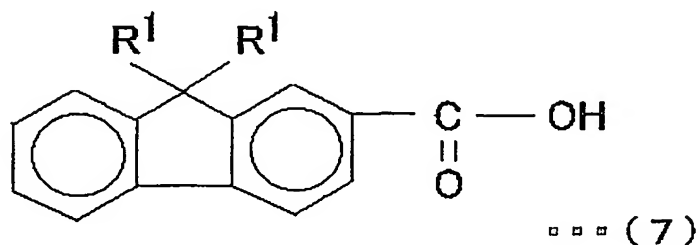
本発明に係る式（１）で示される青色発光化合物は、単に前記青色発光化合物中間体を加熱するだけで容易に製造されることができる。しかもこの青色発光化合物中間体は、単に酸クロリド化合物とヒドラジド化合物とを加熱するだけで容易に製造されることができる。しかもジカルボン酸にハロゲン原子を導入する反応は、加熱により容易に進行する。したがって、このような簡便な青色発光化合物の製造方法は、工業的な製造方法である。

本発明に係る式（１）に含まれるところの、以下の式（９）で示される青色発光化合物も、同様にして製造することができる。



式（９）においてR 1 及びR 2 は前記と同様の意味を示す。

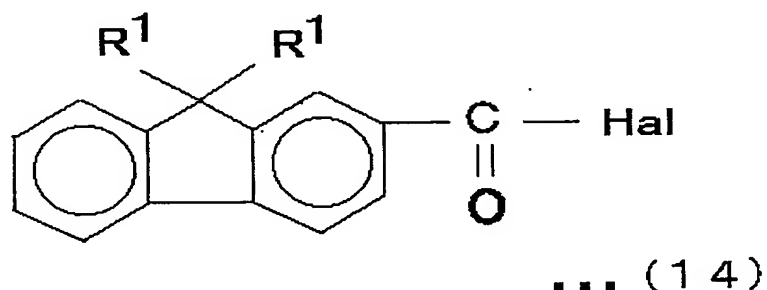
即ち、式（７）で示されるモノカルボン酸化合物とハロゲン化剤とを反応させる。



但し、式（７）における R^1 は前記と同様の意味を示す。

前記ハロゲン化剤は、式（４）で示されるジカルボン酸化合物と反応させるハロゲン化剤と同様である。

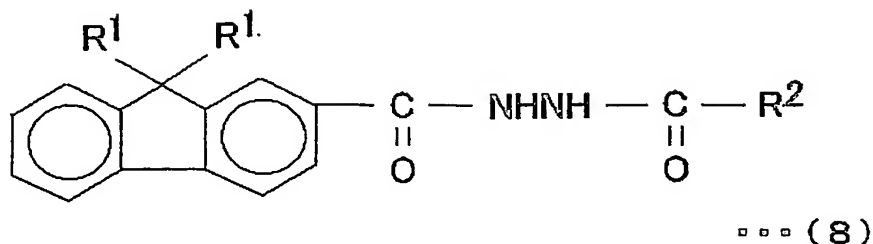
前記式（７）で示されるモノカルボン酸化合物と前記ハロゲン化剤とは、前記式（４）で示されるジカルボン酸化合物とハロゲン化剤とを反応させるのと同様の条件にて、容易に反応する。反応させるに当たり、溶媒、反応温度、精製操作及び分離操作も前述したのと同様である。その結果、以下の式（１４）で表される酸クロリド化合物を得ることができる。



但し、式（１４）において、 R^1 は、式（１）におけるのと同様の意味を示し、Hal は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子を示す。

前記式（１４）で示される酸クロリド化合物と前記式（１３）で示されるヒドラジド化合物とを反応させる。このときの反応条件は、前記式（１２）で示される酸クロリド化合物と式（１３）で示されるヒドラジド化合物との反応を行うときの条件と同様である。

かくして、式（８）で示される中間体を得ることができる。



前記式（８）で示される中間体を溶媒中で加熱すると炭素原子に結合する酸素原子と窒素原子に結合する水素原子との間で、脱水反応を開始する。この脱水反応に際しての溶媒、反応温度等については、式（５）で示される青色発光化合物中間体の脱水反応におけるのと同様である。

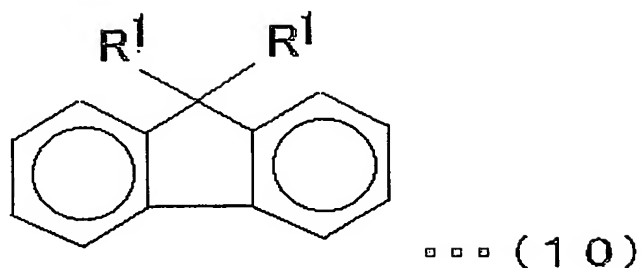
反応の終了後には、常法に従って精製操作及び分離操作をすることにより本発明に係る青色発光化合物を得ることができる。

本発明に係る式（９）で示される青色発光化合物は、単に前記中間体を加熱するだけで容易に製造されることができる。しかもこの中間体は、単に酸クロリド化合物とヒドラジド化合物とを加熱するだけで容易に製造されることができる。しかもモノカルボン酸にハロゲン原子を導入する反応は、加熱により容易に進行する。したがって、このような簡便な青色発光化合物の製造方法は、工業的な製造方法である。

又、本発明に係る式（３）で示される青色発光化合物は、次のようにして製造することができる。

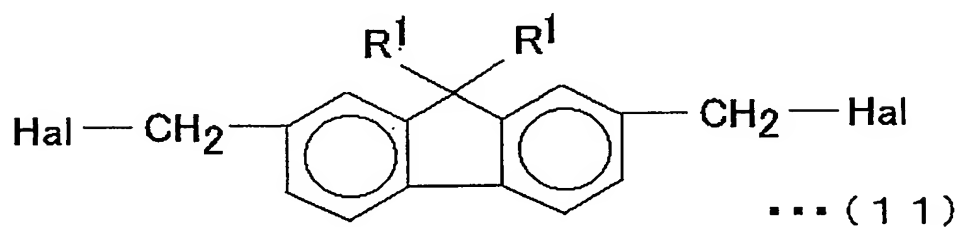
すなわち、以下の式（１０）で表されるフルオレン化合物をハロゲン

化させる。



但し、式（１０）における R^1 は前記と同様である。

前記フルオレン化合物を有機溶媒に溶解させて得られる溶液に酸を加えた後、該溶液を加熱することにより、以下の式（１１）で示される芳香族ハロゲン化合物を得る。



ただし、式中、 R^1 は前記と同様の意味を示し、Hal は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子を示す。

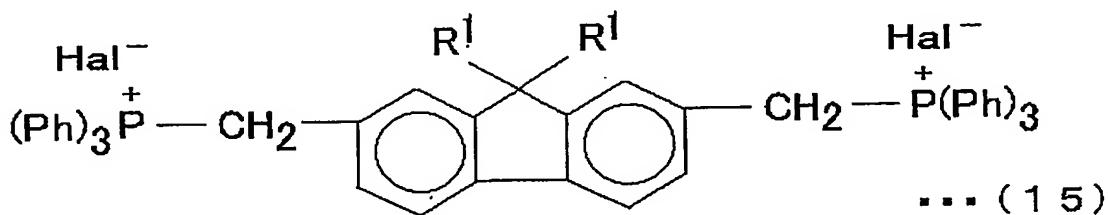
前記有機溶媒としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、無水酢酸、酢酸、氷酢酸、ベンゼン、トルエン、ジオキサン、ピリジン、テトラヒドロフラン等を使用することができる。

前記酸としては、ハロゲン原子を含有する酸であれば、特に制限はなく、例えば、フッ化水素、塩酸、臭化水素、ヨウ化水素等のハロゲン化水素、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、次亜臭素酸、亜臭素酸、臭素酸、過臭素酸等のオキソ酸等を挙げることができる。

反応温度は、通常、50～130℃である。反応の終了後には、常法に従って精製操作及び分離操作をすることにより、前記式(11)で示される芳香族ハロゲン化合物を得ることができる。

次いで、前記式(11)で示される芳香族ハロゲン化合物とトリフェニルホスフィン($P(C_6H_5)_3$)とを有機溶媒に溶解させ、該溶液を加熱することにより、反応させる。この反応は Wittig 反応である。

前記溶媒としては特に制限はなく、無水酢酸、酢酸、炭素数が5以下である酸無水物、ベンゼン及びトルエン等の芳香族系溶剤、ジオキサン等を使用することができる。反応温度は、通常80～130℃である。反応の終了後には、常法に従って精製操作及び分離操作をすることにより下記の式(15)で示される有機リン化合物を得ることができる。



ただし、式(15)において、Phはフェニル基を示す。

前記式（１５）で示される有機リン化合物と式（１６ａ）又は式（１６ｂ）で示されるカルボニル化合物とを溶媒中で混合し、これらを反応させる。



但し、式（１６ａ）において、 R^4 は前記と同様の意味を示す。又、式（１６ｂ）において２個の R^4 は同一であっても相違していても良い。

前記溶媒としては、特に制限はなく、無水酢酸、酢酸、炭素数が５以下である酸無水物、ベンゼン及びトルエン等の芳香族系溶剤、ジオキサン、ピリジン、テトラヒドロフラン等を使用することができる。反応温度は、通常８０～１３０℃である。反応の終了後には、常法に従って精製操作及び分離操作をすることにより、本発明に係る式（３）で示される青色発光化合物を得ることができる。

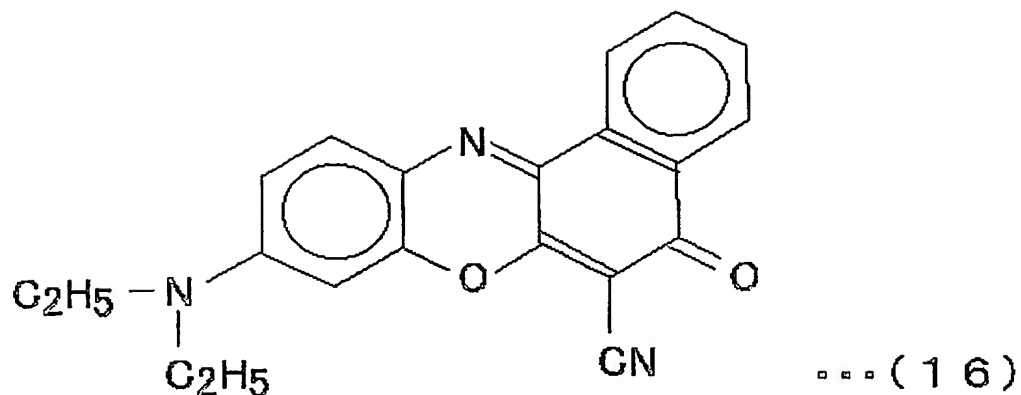
本発明に係る式（３）で示される青色発光化合物は、有機リン化合物とカルボニル化合物とから、いわゆるウィッティッヒ反応に従って容易に製造されることができる。又、前記有機リン化合物は、芳香族ハロゲン化合物とトリフェニルホスフィンと加熱するだけで容易に製造されることができ、さらに、前記芳香族ハロゲン化合物はフルオレン化合物にハロゲン原子を導入する反応は、加熱により容易に進行する。したがって、このような簡便な青色発光化合物の製造方法は、工業的な製造方法である。

以下にこの発明に係る式（１）及び（３）で示される青色発光化合物を用いた発光素子について説明する。

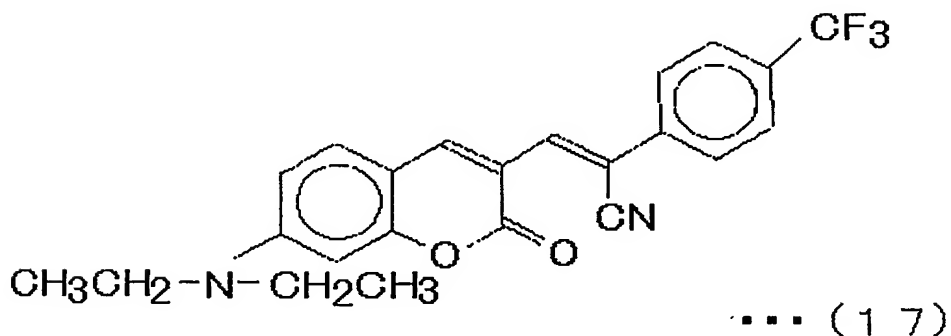
図 1 は、一層型有機 EL 素子でもある発光素子の断面構造を示す説明図である。図 1 に示されるように、この発光素子 A は、透明電極 2 を形成した基板 1 上に、発光材料を含有する発光層 3 及び電極層 4 をこの順に積層して成る。

図 1 に示される発光素子は、その発光層 3 にこの発明に係る青色発光化合物、赤色発光化合物、及び緑色発光化合物をバランス良く含有していると、透明電極 2 及び電極層 4 に電流を通電すると、白色に発光する。白色発光させるためにこの発光層 3 に含有されるところの、この発明に係る青色発光化合物、赤色発光化合物、及び緑色発光化合物の全含有量及び各含有量比は、各発光化合物の種類に応じて相違し、具体的には各発光化合物の種類に応じて適宜に決定される。又この発光素子を青色に発光させることを企図するのであれば、この発光層 3 にはこの発明に係る青色発光化合物を含有させるのがよい。又、この発光素子で白色及び青色以外の任意の色の光を発光させることを企図するのであれば、この発明に係る青色発光化合物、赤色発光化合物、及び緑色発光化合物の全含有量及び各含有量比を適宜に変更するのがよい。例えば、この発明に係る青色発光化合物を用いた発光素子を白色に発光させるには、発光層における青色発光化合物と赤色発光化合物と緑色発光化合物との配合割合は、通常、重量比で、 $5 \sim 200 : 10 \sim 100 : 50 \sim 20000$ であり、好ましくは $10 \sim 100 : 50 \sim 500 : 100 \sim 10000$ である。

前記赤色発光化合物としては、下記、式 (16) で示されるナイルレッド系赤色発光化合物が好適である。



前記緑色発光化合物としては、クマリン系緑色発光化合物、インドフェノール系緑色発光化合物及びインジゴ系緑色発光化合物を挙げることができ、なかでも、下記、式（１７）で示されるクマリン系緑色発光化合物が好適である。



発光は、前記透明電極２と前記電極層４との間に電界が印加されると、電極層４側から電子が注入され、透明電極２から正孔が注入され、更に電子が発光層３において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

図１に示される発光素子Ａは、その全体形状を大面積の平面形状にす

ると、例えば壁面、あるいは天井に装着して、大面積壁面白色発光素子、及び大面積天井面白色発光素子等の面状発光照明装置とすることができる。つまり、この発光素子は、従来の蛍光灯のような線光源あるいは電球と言った点光源に代えて面光源として利用されることができる。特に、居住のための室内、事務用の室内、車両室内等の壁面、天井面、あるいは床面を、この発明に係る発光素子を使用して面光源として発光ないし照明することができる。さらに、この発光素子Aをコンピュータにおける表示画面、携帯電話における表示画面、金銭登録機における数字表示画面等のバックライトに使用することができる。その他、この発光素子Aは、直接照明、間接照明等の様々の光源として使用されることができ、又、夜間に発光させることができて視認性が良好である広告装置、信号機、道路標識装置及び発光掲示板等の光源に使用されることもできる。しかも、この発光素子Aは、特定の化学構造を有する青色発光化合物を発光層に有するので、発光寿命が長い。したがって、この発光素子Aにより発光が長寿命である光源とすることができる。

上述したことから理解されるように、発光素子Aにおける発光層に、この発明に係る青色発光化合物が含有されていて、赤色発光化合物及び緑色発光化合物が含有されていないときには、この発光素子Aは鮮やかな青色に発光する。

又、この発光素子Aを、筒状に形成された基板1と、その基板1の内面側に透明電極2、発光層3及び電極層4をこの順に積層してなる管状発光体とすることができる。この発光素子Aは、水銀を使用していないので、従来の水銀を使用する蛍光灯に代替して環境に優しい光源とすることができる。

基板1としては、透明電極2をその表面に形成することができる限り、

公知の基板を採用することができる。この基板 1 として、例えばガラス基板、プラスチックシート、セラミック、表面に絶縁塗料層を形成する等の、表面を絶縁性に加工してなる金属板等を挙げることができる。

この基板 1 が不透明であるときには、発光層に、赤色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係る青色発光化合物を含有する発光素子は、基板 1 とは反対側に白色光を照射することができる片面照明装置である。又、この基板 1 が透明であるときには、発光素子の基板 1 側及びその反対側の面から、白色光を照射することができる両面照明装置である。

前記透明電極 2 としては、仕事関数が大きくて透明であり、電圧を印加することにより陽極として作用して前記発光層 3 にホールを注入することができる限り様々の素材を採用することができる。具体的には、透明電極 2 は、ITO、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 CdO 等、及びそれらの化合物等の無機透明導電材料、及びポリアニリン等の導電性高分子材料等で形成することができる。

この透明電極 2 は、前記基板 1 上に、化学気相成長法、スプレーパイロリシス、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタ法、イオンビームスパッタ法、イオンプレーティング法、イオンアシスト蒸着法、その他の方法により形成されることができる。

なお、基板が不透明部材で形成されるときには、基板上に形成される電極は透明電極である必要はない。

発光層 3 は、青色を発光させるときにはこの発明に係る青色発光化合物を含有し、又、白色を発光させるときには赤色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係る青色発光化合物を含有する層である。この発

光層 3 は、この発明に係る青色発光化合物、又は赤色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係る青色発光化合物を高分子中に分散してなる高分子膜として形成することができ、又、この発明に係る青色発光化合物、又は赤色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係る青色発光化合物を前記透明電極 2 上に蒸着してなる蒸着膜として形成することができる。

前記高分子膜における高分子としては、ポリビニルカルバゾール、ポリ(3-アルキレンチオフェン)、アリールアミンを含有するポリイミド、ポリフルオレイン、ポリフェニレンビニレン、ポリ- α -メチルスチレン、ビニルカルバゾール/ α -メチルスチレン共重合体等を挙げることができる。なかでも、ポリビニルカルバゾールが好ましい。

前記高分子膜中におけるこの発明に係る青色発光化合物の含有量、又は赤色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係る青色発光化合物の総含有量は、通常、0.01～2質量%、好ましくは0.05～0.5質量%である。

前記高分子膜の厚みは、通常30～500nm、好ましくは100～300nmである。高分子膜の厚みが薄すぎると発光光量が不足することがあり、高分子膜の厚みが大きすぎると、駆動電圧が高くなりすぎて好ましくないことがあり、又、面状体、管状体、湾曲体、環状体とするときの柔軟性に欠けることがある。

前記高分子膜は、前記高分子とこの発明に係る青色発光化合物、又は赤色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係る青色発光化合物とを適宜の溶媒に溶解してなる溶液を用いて、塗布法例えばスピンキャスト法、コート法、及びディップ法等により形成することができる。

前記発光層 3 が蒸着膜であるとき、その蒸着膜の厚みは、発光層における層構成等により相違するが、一般的には 0.1 ~ 100 nm である。蒸着膜の厚みが小さすぎるとき、あるいは大きすぎるときには、前述したのと同様の問題を生じることがある。

前記電極層 4 は、仕事関数の小さな物質が採用され、例えば、Mg、Al、アルミニウム合金、金属カルシウム等の、金属単体又は金属の合金で形成されることができる。好適な電極層 4 はアルミニウムと少量のリチウムとの合金電極である。この電極層 4 は、例えば基板 1 の上に形成された前記発光層 3 を含む表面に、蒸着技術により、容易に形成することができる。

塗布法及び蒸着法のいずれを採用して発光層を形成するにしても、電極層と発光層との間に、バッファ層を介装するのが好ましい。

前記バッファ層を形成することのできる材料として、例えば、フッ化リチウム等のアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウム等の酸化物、4, 4'-ビスカルバゾールビフェニル (Cz-TPD) を挙げることができる。又、例えばITO等の陽極と有機層との間に形成されるバッファ層を形成する材料として、例えば m-MTDATA (4, 4', 4''-トリス (3-メチルフェニル) フェニルアミノ) トリフェニルアミン)、フタロシアニン、ポリアニン、ポリチオフェン誘導体、無機酸化物例えば酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム、フッ化リチウムを挙げることができる。これらのバッファ層は、その材料を適切に選択することにより、発光素子である有機 EL 素子の駆動電圧を低下させることができ、発光の量子効率を改善することができ、発光輝度の向上を達成することができる。

次に、この発明に係る発光素子の第2の例を図に示す。図2は、発光素子である多層型有機EL素子の断面を示す説明図である。

図2に示すように、この発光素子Bは、基板1の表面に、透明電極2、ホール輸送層5、発光層3a、3b、電子輸送層6及び電極層4をこの順に積層してなる。

基板1、透明電極2、及び電極層4については、図1に示された発光素子Aにおけるのと、同様である。

図2に示される発光素子Bにおける発光層は発光層3a及び発光層3bよりなり、発光層3aは発光化合物を蒸着してなる蒸着膜である。発光層3bは、ホスト材料的な機能を有する層である。

前記ホール輸送層5に含まれるホール輸送物質としては、トリフェニルアミン系化合物例えばN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン(TPD)、及び α -NPD等、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、複素環系化合物、 π 電子系スターバースト正孔輸送物質等を挙げることができる。

前記電子輸送層6に含まれる電子輸送物質としては、前記電子輸送性物質としては、例えば、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体及び2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、並びに2,5-ビス(5'-tert-ブチル-2'-ベンゾキサゾリル)チオフェン等を挙げることができる。又、電子輸送性物質として、例えばキノリノールアルミ錯体(Alq3)、ベンゾキノリノールベリリ

ウム錯体（B e b q 2）等の金属錯体系材料を好適に使用することもできる。

図 2 における発光素子 B では、電子輸送層 6 は A l q 3 を含有する。

各層の厚みは、従来から公知の多層型有機 E L 素子におけるのと同様である。

図 2 に示される発光素子 B は、図 1 に示される発光素子 A と同様に作用し、発光する。したがって、図 2 に示される発光素子 B は、図 1 に示される発光素子 A と同様の用途を有する。

図 3 に、この発明に係る発光素子の第 3 の例を示す。図 3 は、多層型有機 E L 素子である発光素子の断面を示す説明図である。

図 3 に示される発光素子 C は、基板 1 の表面に、透明電極 2、ホール輸送層 5、発光層 3、電子輸送層 8 及び電極層 4 をこの順に積層してなる。

この図 3 に示す発光素子 C は前記発光素子 B と同様である。

図 4 に発光素子の他の例を示す。この図 4 に示す発光素子 D は、基板 1、電極 2、ホール輸送層 5、発光層 3 及び電極層 4 をこの順に積層してなる。

前記図 1 ～ 4 に示される発光素子の外に、基板上に形成された透明電極である陽極と電極層である陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明に係る青色発光化合物含有の電子輸送性発

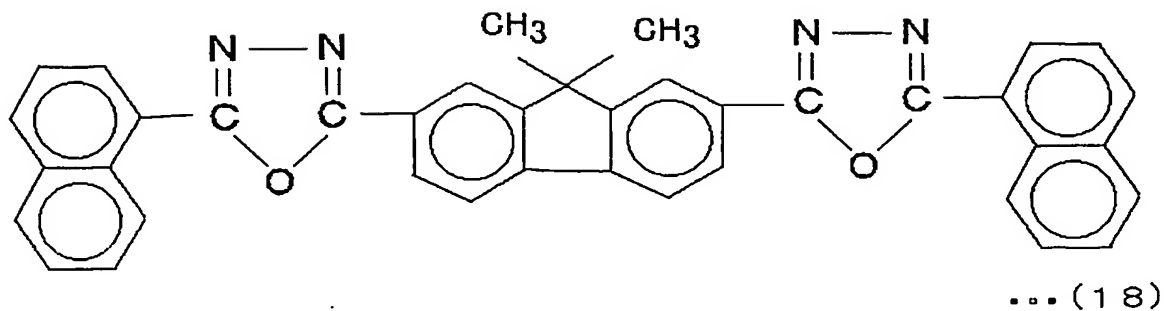
光層とを積層して成る二層型有機低分子発光素子（例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明に係る青色発光化合物及びホスト色素を含有する発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型発光素子）、陽極と陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明に係る青色発光化合物と電子輸送性物質とを共蒸着してなる電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機発光素子（例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明に係る青色発光化合物及びホスト色素とを含有する電子輸送性発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型有機発光素子）、陽極と陰極との間に、ホール輸送層、この発明に係る青赤色発光化合物含有の発光層及び電子輸送層を積層して成る三層型有機発光素子を挙げることができる。

前記発光層中には、増感剤としてルブレンが含有されているのが好ましく、特に、ルブレンと A 1 q 3 とが含有されているのが好ましい。

この発明に係る青色発光化合物を利用した青色発光素子、又は青色発光化合物、緑色発光化合物及びこの発明に係る青色発光化合物を利用した白色発光素子は、例えば一般に直流駆動型の有機 E L 素子として使用することができ、又、パルス駆動型の有機 E L 素子及び交流駆動型の有機 E L 素子としても使用することができる。

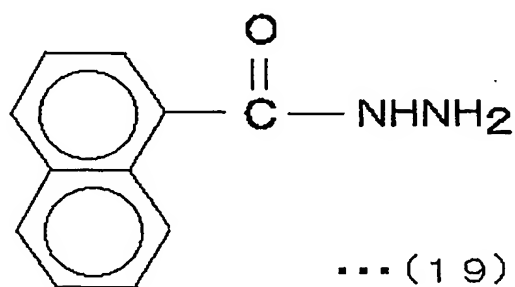
（実施例 1）

式（18）で表される青色発光化合物の合成。

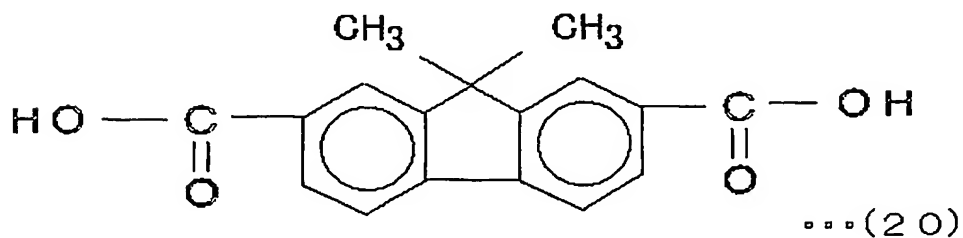


<ヒドラジド化合物の合成>

1 L 四ッロフラスコに、1-ナフトイルクロリド 23.8 g、無水ヒドラジン 20 g、ピリジン 12.8 g 及びテトラヒドロフラン 250 ml を入れた。この四ッロフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで 50℃ に加熱し、2 時間反応させた。反応終了後、エバポレータを用いて溶媒を溜去した。得られた固体を、シリカゲルを充填したカラムに装填し、クロロホルムを展開液として精製し、式 (19) で示されるヒドラジド化合物である淡黄色の固体 20.06 g を得た。



<酸クロリド化合物の合成>



1 L ナスフラスコに、上記式 (20) で示されるジカルボン酸化合物 10 g、ジオキサン 230 ml 及び塩化チオニル 150 ml を入れた。このナスフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで加熱し、さらに、110℃に達した後、塩化チオニル 40 ml を加え、その後さらに、110℃で2.5時間加熱した。反応終了後、エバポレータを用いて溶媒を溜去した。得られた固体を、シリカゲルを充填したカラムに装填し、クロロホルムを展開液として精製し、酸クロリド化合物である黄土色の固体 4.9 g を得た。

<青色発光化合物中間体の合成>

500 ml 四ッロフラスコに前記淡黄色の固体 (ヒドラジド化合物) 2.7 g、前記黄土色の固体 (酸クロリド化合物) 1.55 g、ピリジン 0.9 g 及びテトラヒドロフラン 33 ml を入れた。この四ッロフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで70℃に加熱し、1時間かけて反応させた。反応終了後、溶液中の固形分を分取して、水及びメタノールで洗浄した。洗浄後の固形分を乾固して青色発光化合物中間体 2.8 g を得た。

<青色発光化合物の合成>

300 ml ナスフラスコに、前記青色発光化合物中間体 2.8 g、塩化ホスホリル 150 ml 及びジオキサン 75 ml を入れた。このナスフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで115℃に加熱し、6時間かけて反応させた。反応終了後、氷水に投入し、沈澱物を分取して、これを10%水酸化ナトリウムで中和した後、沈澱物をベンゼンに再溶解させ、ろ過して得られた濾液を濃縮し、乾固して、融点が310℃である白色の結晶を得た。

前記結晶のNMRスペクトルチャートを図5に、IRスペクトルチャ

ートを図 6 に示す。これらより、本実施例で得られた結晶は、前記式 (18) で表される構造を有する青色発光化合物であると同定した。

又、本実施例で得られた青色発光化合物の蛍光スペクトル (F-45000 形分光蛍光光度計、励起波長 365 nm、溶媒 DMAC、濃度 0.25 質量%) を測定したところ、最大発光波長が 412.8 nm であった。蛍光スペクトルチャートを図 7 に示す。

<発光持続性>

さらに、本実施例で得られた青色発光化合物 5 mg を、トルエン 10 g、オルトジクロロベンゼン 5 g、テトラヒドロフラン 2.5 g 及び DMAC 2 g に溶解させて得られた溶液に紫外線を照射して、溶液から発光される光の発光持続性について、「発光良好」、「発光がやや弱い」、「発光なし」の 3 段階評価を行った。この結果、トルエン溶液で 14 日間、オルトジクロロベンゼン溶液で 20 日間、テトラヒドロフラン溶液で 46 日間、DMAC 溶液で 100 日間以上、青色光が、良好に発光されることが分かった。

<青色発光化合物を用いた発光素子の発光特性>

次に、本実施例で得られた青色発光化合物を用いた発光素子の作製し、該発光素子について以下のようにして、発光特性を調べた。

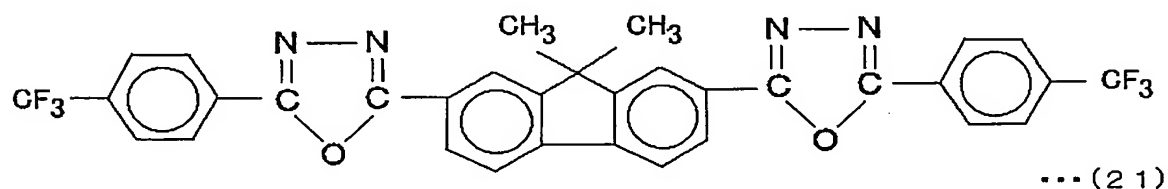
ITO 基板 (50 × 50 mm、三容真空工業 (株) 製) をアセトンで 10 分間かけて超音波洗浄した後に 2-プロパノールで 10 分間超音波洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。その後に、フォト・サーフェス・プロセッサ (セン特殊光源 (株) 製、波長 254 nm) で 5 分間 UV を照射して ITO 基板の洗浄を行った。

洗浄されたITO基板を真空蒸着装置（大亜真空技研（株）、UDS-M2-46型）にセットし、 4×10^{-6} torr以下の減圧下に、 α -NPD層45nm及び本実施例で得られた青色発光化合物（式（18））の層40nmを積層してなる発光層、最後にアルミ合金製電極（Al：Li=99：1重量比、（株）高純度化学研究所製）を150nmの厚みに蒸着して、積層構造の青色発光素子を製造した。

この青色発光素子につき、（株）トプコン製のBM-7 Fastで徐々に電圧を上げながら輝度及び色度を測定した。その結果、電圧14V及び電流18.47mAで輝度が3,196.00Cd/m²、色度Xが0.2366及び色度Yが0.3025の結果が得られた。

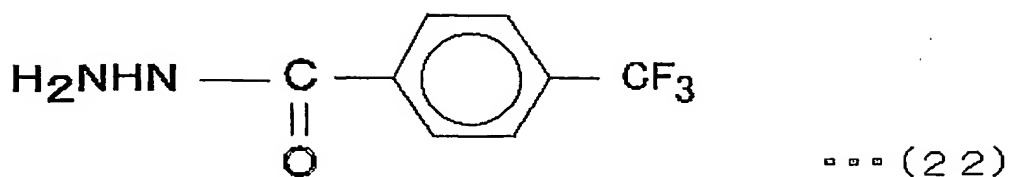
（実施例2）

式（21）で表される青色発光化合物の合成。



<ヒドラジド化合物の合成>

500ml四ッロフラスコに4-トリフルオロメチルベンゾイルクロリド25g、無水ヒドラジン38g、ピリジン14g及びテトラヒドロフラン70mlを入れた。この四ッロフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで70℃で17時間加熱し、反応させた。反応終了後、エバポレータを用いて溶媒を溜去した。得られた固体を、シリカゲルを充填したカラムに装填し、クロロホルムを展開液として精製し、式（22）で示されるヒドラジド化合物である白色の固体7.5gを得た。



<青色発光化合物中間体の合成>

500 ml 四ッロフラスコに実施例1で得た酸クロリド化合物2.0 g、前記式(22)で示されるヒドラジド化合物2.8 g、ピリジン1.2 g 及びテトラヒドロフラン135 mlを入れた。この四ッロフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで50℃に加熱し、18時間かけて反応させた。反応終了後、溶液中の固形分を分取して、水及びメタノールで洗浄した。洗浄後の固形分を乾固して青色発光化合物中間体2.9 gを得た。なお、収率は、70%であった。

<青色発光化合物の合成>

300 ml 三ッロフラスコに、前記青色発光化合物中間体2.8 g、塩化ホスホリル65 ml 及びジオキサン120 mlを入れた。この三ッロフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで110℃に加熱し、9時間かけて反応させた。反応終了後、沈澱物を分取して、沈澱物をトルエン150 mlに再溶解させ、ろ過して得られた濾液を濃縮し、乾固して、融点が288℃である淡黄色の結晶1.12 gを得た。なお収率は、79.6%であった。

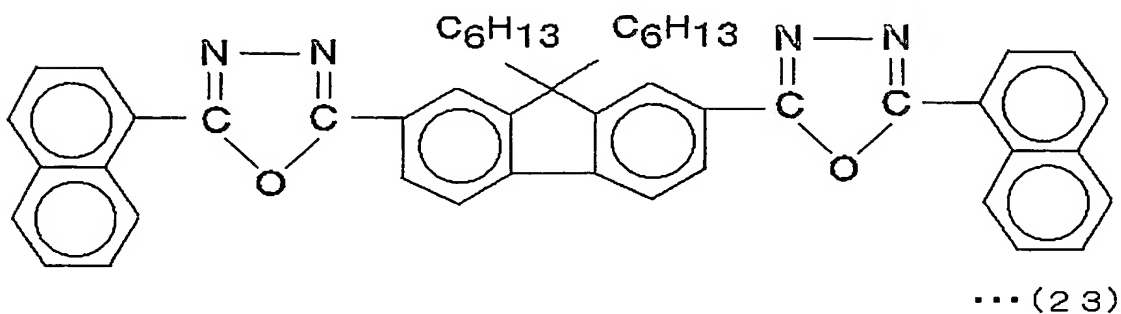
前記結晶のNMRスペクトルチャートを図8に、IRスペクトルチャートを図9に示す。これらより、本実施例で得られた結晶は、前記式(22)で表される構造を有する青色発光化合物であると同定した。

又、本実施例で得られた青色発光化合物の蛍光スペクトル(F-45

000形分光蛍光光度計、励起波長365nm、溶媒DMAC、濃度0.25質量%)を測定したところ、最大発光波長が405.8nmであった。蛍光スペクトルチャートを図10に示す。

(実施例3)

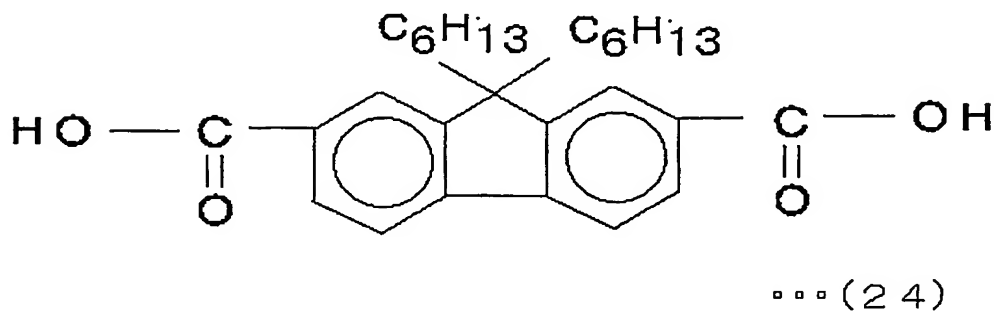
式(23)で表される青色発光化合物の合成。



<ヒドラジド化合物の合成>

実施例1と同様にして式(19)で示されるヒドラジド化合物1.22gを得た。

<酸クロリド化合物の合成>



200mlナスフラスコに、上記式(24)で示されるジカルボン酸

化合物 2. 25 g、塩化チオニル 30 ml を入れた。このナスフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで加熱し、80℃で1時間、次いで90℃で0.5時間、次いで100℃で0.5時間加熱した。反応終了後、得られた固形分をテトラヒドロフラン 30 ml に溶解させ、この溶液をろ過した後、エバポレータを用いて溶媒を溜去した。酸クロリド化合物である濃赤紫色の固体 2.0 g を得た。

<青色発光化合物中間体の合成>

500 ml 四ツ口フラスコに前記ヒドラジド化合物 1.22 g、前記酸クロリド化合物 1 g、ピリジン 0.4 g 及びテトラヒドロフラン 15 ml を入れた。この四ツ口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで70℃に加熱し、1時間かけて反応させた。反応終了後、溶液中の固形分を分取して、水及びメタノールで洗浄した。洗浄後の固形分を乾固して青色発光化合物中間体である薄茶色の固体 1.4 g を得た。

<青色発光化合物の合成>

500 ml ナスフラスコに、前記青色発光化合物中間体 1.4 g、塩化ホスホリル 60 ml を入れた。このナスフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで115℃に加熱し、10時間かけて反応させた。反応終了後、生成物をクロロホルムで抽出して固形物を得た。次に、固形物をベンゼン及びシクロヘキサンの1対1混合液 30 ml に再溶解させ、ろ過して得られた濾液を濃縮し、乾固して、淡黄色の結晶を得た。

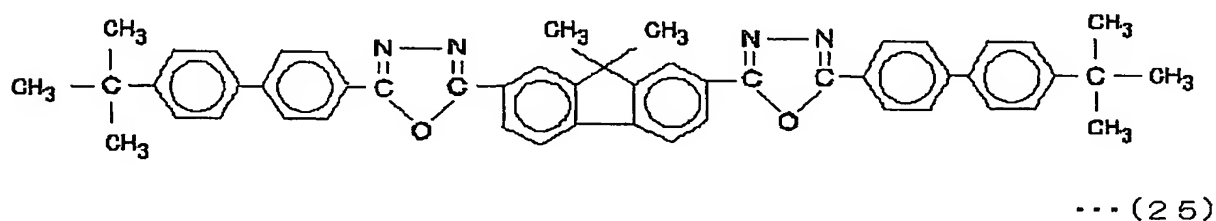
前記結晶のNMRスペクトルチャートを図11に、IRスペクトルチャートを図12に示す。これらより、本実施例で得られた結晶は、前記式(23)で表される構造を有する青色発光化合物であると同定した。

又、本実施例で得られた青色発光化合物の蛍光スペクトル(F-45

000形分光蛍光光度計、励起波長365nm、溶媒DMAC、濃度0.25質量%)を測定したところ、最大発光波長が414.0nmであった。蛍光スペクトルチャートを図13に示す。

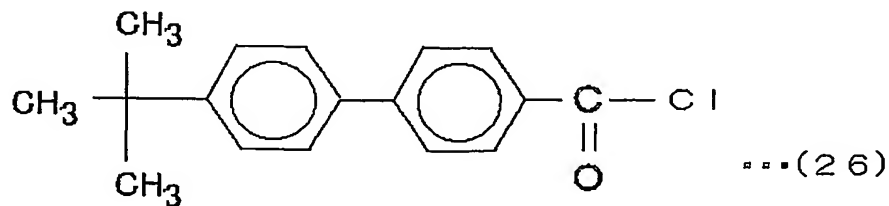
(実施例4)

式(25)で表される青色発光化合物の合成。



<ヒドラジド化合物の合成>

300ml四ッロフラスコに、下記式(26)で示される4'-tert-ブチルビフェニル酸クロライド17g、無水ヒドラジン27.7g、ピリジン10.3g及びテトラヒドロフラン50mlを入れた。この四ッロフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで70℃で5時間加熱し、反応させた。反応終了後、エバポレータを用いて溶媒を溜去した。得られた固体を、シリカゲルを充填したカラムに装填し、クロロホルムを展開液として精製し、ヒドラジド化合物3gを得た。



<酸クロリド化合物の合成>

実施例 1 と同様にして酸クロリド化合物 1. 6 2 g を得た。

<青色発光化合物中間体の合成>

5 0 0 m l 四ッロフラスコに前記ヒドラジド化合物 3 g、前記酸クロリド化合物 1. 6 2 g、ピリジン 0. 9 6 g 及びテトラヒドロフラン 1 0 0 m l を入れた。この四ッロフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで 5 0 °C に加熱し、1 7 時間かけて反応させた。反応終了後、溶液中の固形分を分取して、水及びメタノールで洗浄した。洗浄後の固形分を乾固して青色発光化合物中間体 3. 8 g を得た。

<青色発光化合物の合成>

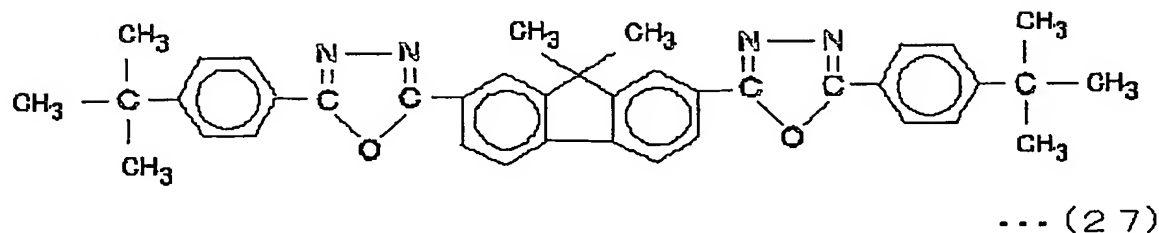
3 0 0 m l ナスフラスコに、前記青色発光化合物中間体 3. 8 g、塩化ホスホリル 3 0 m l を入れた。このナスフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで 1 1 0 °C に加熱し、1 4. 5 時間かけて反応させた。反応終了後、沈澱物を分取してクロロホルムで洗浄した。次に、沈澱物をトルエン 3 0 0 m l に再溶解させ、ろ過して得られた濾液を濃縮し、乾固して、融点が 3 3 0 °C である淡黄色の結晶 0. 5 4 g を得た。

前記結晶の N M R スペクトルチャートを図 1 4 に、I R スペクトルチャートを図 1 5 に示す。これらより、本実施例で得られた前記結晶は、前記式 (2 5) で表される構造を有する青色発光化合物であると同定した。

又、本実施例で得られた青色発光化合物の蛍光スペクトル (F - 4 5 0 0 0 形分光蛍光光度計、励起波長 3 6 5 n m、溶媒 D M A C、濃度 0. 2 5 質量%) を測定したところ、最大発光波長が 4 1 4. 0 n m であった。蛍光スペクトルチャートを図 1 6 に示す。

(実施例 5)

式 (27) で表される青色発光化合物の合成。



<ヒドラジド化合物の合成>

300 ml 四ッロフラスコに、4-tert-ブチルベンジルクロライド 17 g、無水ヒドラジン 27.7 g、ピリジン 10.3 g 及びテトラヒドロフラン 50 ml を入れた。この四ッロフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで 70℃ で 5 時間加熱し、反応させた。反応終了後、エバポレータを用いて溶媒を溜去した。得られた固体を、シリカゲルを充填したカラムに装填し、クロロホルムを展開液として精製し、ヒドラジド化合物 10.75 g を得た。

<酸クロリド化合物の合成>

実施例 1 と同様にして酸クロリド化合物 2 g を得た。

<青色発光化合物中間体の合成>

500 ml 三ッロフラスコに前記ヒドラジド化合物 2.65 g、前記酸クロリド化合物 2 g、ピリジン 1.2 g 及びテトラヒドロフラン 50 ml を入れた。この三ッロフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで 50℃ に加熱し、18 時間かけて反応させた。反応終了後、溶液中の固形分を分取して、水及びメタノールで洗浄した。洗浄後の固形分を乾固して青色発光化合物中間体 3.5 g を得た。

＜青色発光化合物の合成＞

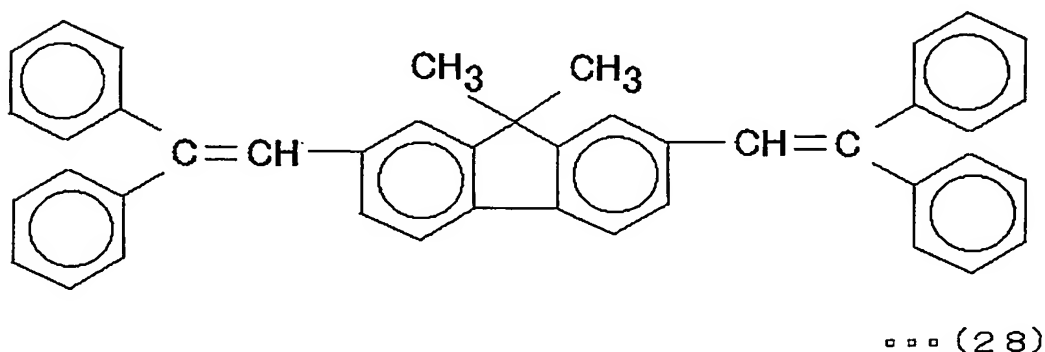
500 ml 四ッロフラスコに、前記青色発光化合物中間体 3.4 g、塩化ホスホリル 65 ml 及びジオキサン 100 ml を入れた。この四ッロフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで 110℃ に加熱し、9 時間かけて反応させた。反応終了後、沈澱物を分取して、沈澱物をトルエン 40 ml に再溶解させ、ろ過して得られた濾液を濃縮し、乾固して、淡黄色の結晶を得た。

前記結晶の NMR スペクトルチャートを図 17 に、IR スペクトルチャートを図 18 に示す。これらより、本実施例で得られた前記結晶は、前記式 (19) で表される構造を有する青色発光化合物であると同定した。

又、本実施例で得られた青色発光化合物の蛍光スペクトル (F-45000 形分光蛍光光度計、励起波長 365 nm、溶媒 DMAC、濃度 0.25 質量%) を測定したところ、最大発光波長が 401.2 nm であった。蛍光スペクトルチャートを図 19 に示す。

(実施例 6)

式 (28) で表される青色発光化合物の合成。



＜芳香族ハロゲン化合物の合成＞

300 ml 四ッロフラスコに、9,9-ジメチルフルオレン 2.00 g、ポリリン酸 12.3 g、ホルムアルデヒド 1.59 g、氷酢酸 14.7 ml、塩酸 15.2 ml を入れた。この四ッロフラスコ内の溶液をよく攪拌した後、シリコンオイルバスで 115℃ に加熱し、7 時間反応させた。反応終了後、この溶液を氷冷し、ろ過した。得られた固体をクロロホルム 300 ml で洗浄し、さらに純水 200 ml で洗浄した。次に、洗浄した固体をクロロホルムに再溶解させ、エバポレータを用いて溶媒を溜去することにより、淡黄色のゲル状の物質である芳香族ハロゲン化合物 3.1 g を得た。

＜有機リン化合物の合成＞

200 ml 三ッロフラスコに、前記芳香族ハロゲン化合物 3.0 g、トリフェニルホスフィン 8.11 g、トルエン 80 ml を入れた。この三ッロフラスコ内の溶液をよく攪拌した後、シリコンオイルバスで 120℃ に加熱し、一晩かけて反応させた。反応終了後、この溶液を氷冷、ろ過して、固体を得た。次に、得られた固体をベンゼン 10 ml で洗浄した後、デシケーターに入れて乾燥させ、白色の結晶 5.29 g を得た。

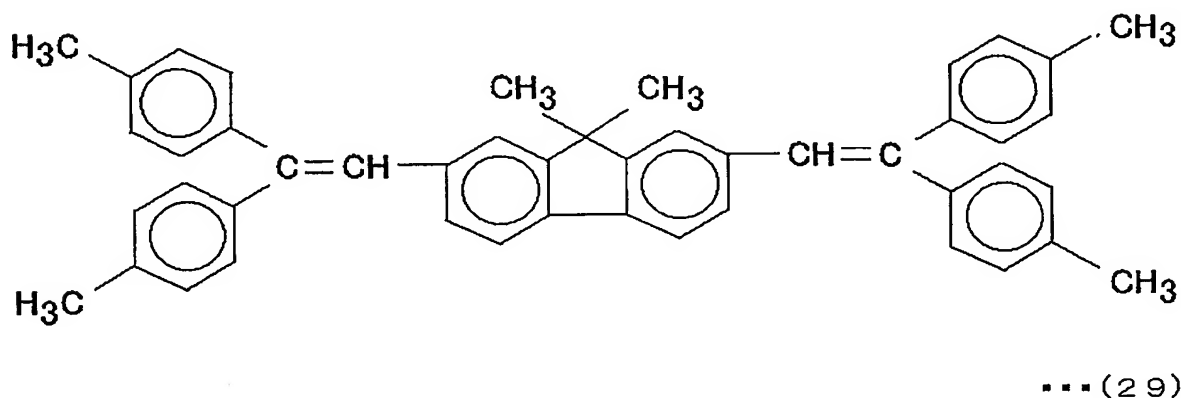
＜青色発光化合物の合成＞

500 ml ナスフラスコに、前記有機リン化合物 1.6 g、ベンゾフェノン 0.9 g、テトラヒドロフラン 250 ml を入れた。この溶液を氷冷しながら、n-ブチルリチウム 6 ml を、この溶液に滴下した後、攪拌しながら一晩放置した。次に、この溶液を濃縮した後、クロロホルムで抽出し、さらに濃縮した後、乾固させて、褐色の結晶 3.87 g を得た。

前記結晶のNMRスペクトルチャートを図20に、IRスペクトルチャートを図21に示す。これらより、本実施例で得られた前記結晶は、前記式(28)で表される構造を有する青色発光化合物であると同定した。

(実施例7)

式(29)で表される青色発光化合物の合成。



<青色発光化合物の合成>

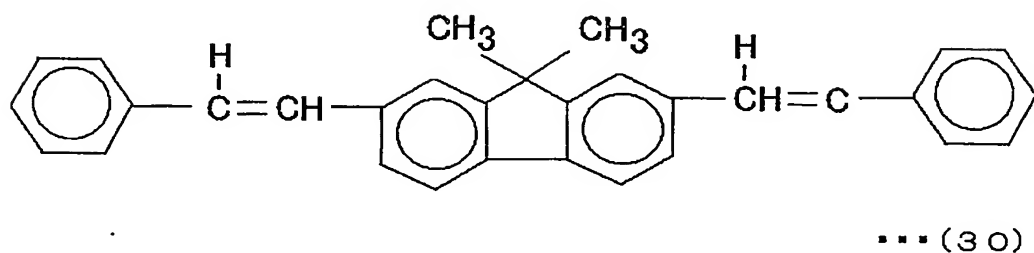
500 ml ナスフラスコに、前記実施例6に記載の方法により合成した有機リン化合物1.1 g、4,4'-ジメチルベンゾフェノン0.85 g、テトラヒドロフラン275 mlを入れた。この溶液を水冷しながら、n-ブチルリチウム2.88 mlを、この溶液に滴下し、攪拌した。次に、この溶液をろ過し、固体を得た。この固体をクロロホルム125 mlで抽出し、さらに、濃縮した後、乾固させて、黄色の結晶1.41 gを得た。

前記結晶のNMRスペクトルチャートを図22に、IRスペクトルチャートを図23に示す。これらより、本実施例で得られた前記結晶は、

前記式（２９）で表される構造を有する青色発光化合物であると同定した。

（実施例８）

式（３０）で表される青色発光化合物の合成。



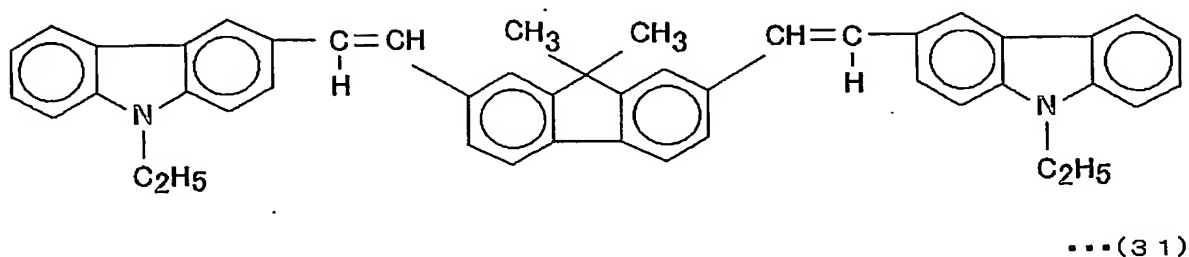
＜青色発光化合物の合成＞

500 ml ナスフラスコに、前記実施例６に記載の方法により合成した有機リン化合物 1.3 g、テレフタルアルデヒド 0.16 g、テトラヒドロフラン 275 ml を入れた。この溶液を水冷しながら、n-ブチルリチウム 3.4 ml を、この溶液に滴下し、攪拌した。次に、この溶液をろ過し、固体を得た。この固体をクロロホルム 125 ml で抽出し、エバポレーターで溶媒を溜去することにより、黄色の結晶 1.22 g を得た。

前記結晶の NMR スペクトルチャートを図 24 に、IR スペクトルチャートを図 25 に示す。これらより、本実施例で得られた前記結晶は、前記式（３０）で表される構造を有する青色発光化合物であると同定した。

(実施例 9)

式 (31) で表される青色発光化合物の合成。



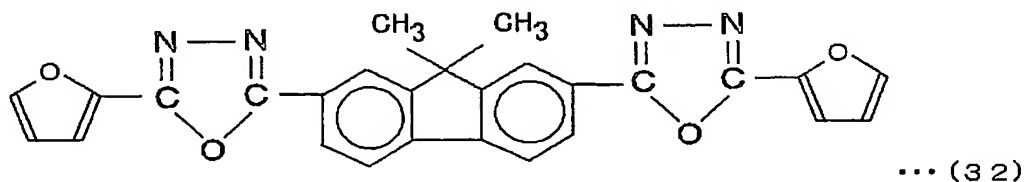
〈青色発光化合物の合成〉

500 ml ナスフラスコに、前記実施例 6 に記載の方法により合成した有機リン化合物 1.3 g、N-エチルカルバゾール-3-カルボキシアルデヒド 0.82 g、テトラヒドロフラン 275 ml を入れた。この溶液を水冷しながら、n-ブチルリチウム 3.4 ml を、この溶液に滴下し、攪拌した。次に、この溶液をろ過し、固体を得た。この固体をクロロホルム 125 ml で抽出し、エバポレーターで溶媒を溜去することにより、赤褐色のゲル状物質 2.31 g を得た。

前記結晶の NMR スペクトルチャートを図 26 に、IR スペクトルチャートを図 27 に示す。これらより、本実施例で得られた前記結晶は、前記式 (31) で表される構造を有する青色発光化合物であると同定した。

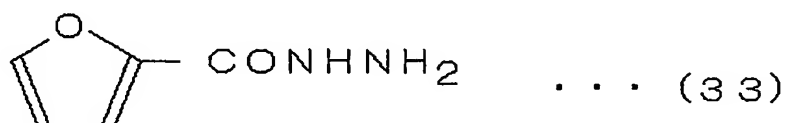
(実施例 10)

式 (32) で示される青色発光化合物の合成



＜２－フロイルヒドラジドの合成＞

無水ヒドラジン 1.34 モルと、ピリジン 0.192 モルとを、500 ml の三口フラスコに収容し、氷冷しながら攪拌し、そこへ 250 ml のテトラヒドロフランに溶解した 2－フロイルクロリド 0.192 モルをゆっくりと滴下した。滴下収量後に前記三口フラスコ内の混合物の温度を室温に戻してから、50℃で約 2 時間の加熱還流を行って後、再度室温に戻してから、三口フラスコ内の内容物を氷中に投入した。氷中に投入して得られた溶液をクロロホルム約 500 ml で抽出し、クロロホルムを留去した後に、2.78 g の黄色粘ちような液体であり、式 (33) で示される 2－フロイルヒドラジドを得た。



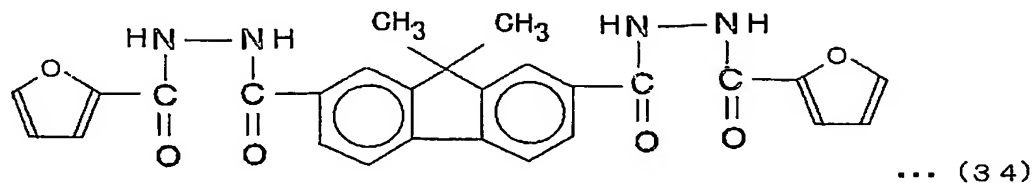
＜酸クロリド化合物の合成＞

前記実施例 1 におけるのと同様にして、式 (20) で示されるジカルボン酸化合物から誘導される酸クロリド化合物を合成した。

＜中間体の合成＞

2－フロイルヒドラジド 1.102×10^{-2} モル (1.76 g) とピリジン 1.10×10^{-2} モル (0.86 g) とを 300 ml の三口フラスコ内に収容し、氷冷しながら攪拌した。そこへ、100 ml のテトラヒドロフランに溶解した 9.9-ジメチルフルオレン-2.7-ジカルボニルクロリド 5.61×10^{-3} (1.76 g) を徐々に滴下した。滴下終了後に、三口フラスコ内の温度を室温に戻し、その後に 85℃で約 2 時間の加熱還流を行い、その後、再度室温に戻してから、濃縮乾

固した。得られた固形物を水洗し、メタノールで更に洗浄し、乾燥してから式（３４）で示される中間体を得た。



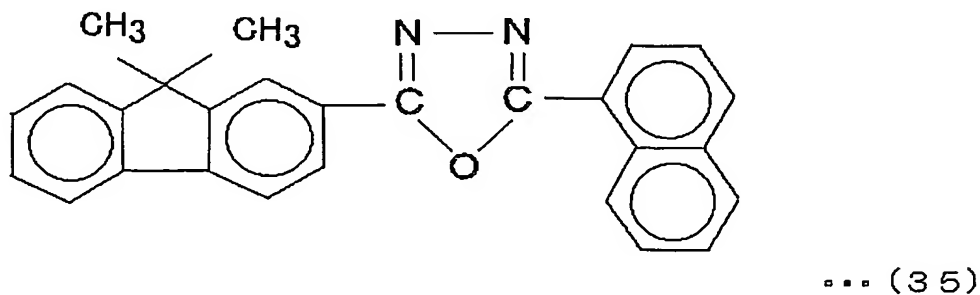
<青色発光化合物の合成>

上記式（３４）で示される中間体をオキシ塩化リン約１００ｍｌで窒素雰囲気下で一晩加熱還流した後に、室温に戻し、氷中に投入し、その後クロロホルムで抽出し、その後にクロロホルムを留去することにより、式（３２）で示される目的化合物０．９０ｇを得た。

式（３２）で示される青色発光化合物の蛍光スペクトル（Ｆ－４５００形分光蛍光光度計、励起波長３６５ｎｍ、溶媒ジオキサン、濃度０．２５質量％）を測定したところ、最大発光波長が４０９．８ｎｍであった。蛍光スペクトルチャートを図２８に示す。

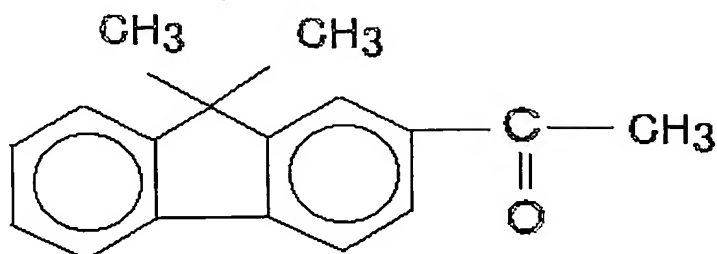
（実施例１１）

式（３５）で示される青色発光化合物の合成



<フリーデルクラフツ反応>

式(36)で示されるケトン化合物の合成



... (36)

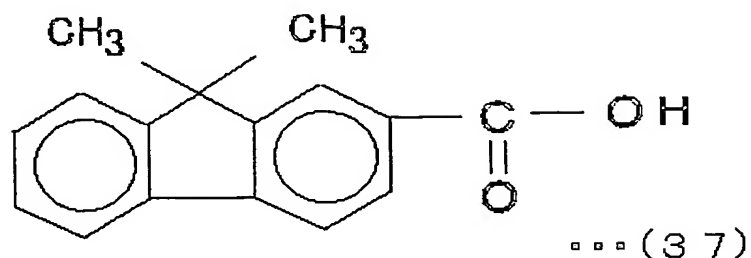
フルオレン1モル(25g)と塩化アセチル1モル(10g)と三塩化アルミニウム1.1モル(19g)と二硫化炭素200mlとを、500mlの三口フラスコに装入し、フラスコ内容物を徐々に加熱して60℃にし、この温度で2時間加熱還流した。その後、フラスコ内容物を氷中に投入し、700mlのクロロホルムで抽出し、エバポレータで抽出物から溶媒を除去し、45℃に加熱しながら真空乾燥を行い式(36)で示される粘ちょうな桃色物30.85gを得た。

<酸塩化物の合成>

前記桃色物16.5gとメタノール250mlとを2000mlの三口フラスコに装入し、次いで、500mlの次亜塩素酸ナトリウム溶液(有効塩素5%)を混合した。フラスコ内の混合物を65～90℃に3時間半加熱した。加熱終了後に、室温に冷却し、濾過し、得られた濾過液に濃塩酸を添加すると、白色沈殿を生じた。

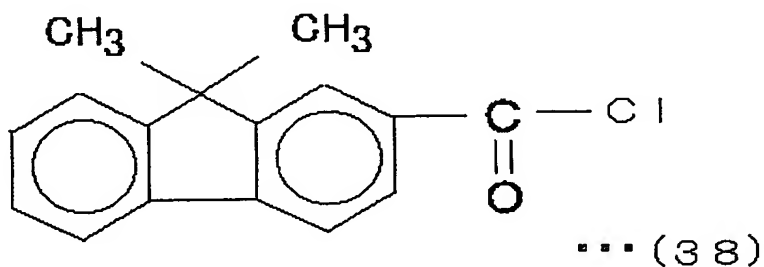
次いで沈殿を有する液をガラスフィルタで濾過することにより、濾過

物を収集し、一晚真空乾燥することにより式(37)で示されるモノカルボン酸を7.5gを得た。



この式(37)で示されるモノカルボン酸化合物10g (4.2×10^{-2} モル)と塩化チオニル75mlとを500mlのナスフラスコに装入し、110℃に加熱しながら2時間還流した。その後、徐冷し、アスピレータで濃縮した。

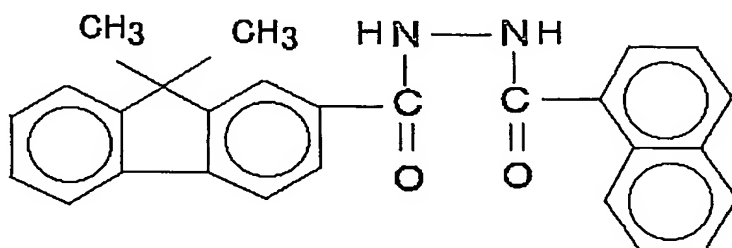
濃縮物をテトラヒドロフランに溶解し、濾過し、濾過液を真空ポンプで減圧し、溶媒を留去した後、残渣を冷蔵庫内に静置することにより、式(38)で示される酸クロライド化合物を得た。



< 中間体の合成 >

上記式(38)で示される酸クロライド化合物3.5g ($1.37 \times$

10⁻² モル) と式 (19) で示されるヒドラジド化合物 2.55 g と、テトラヒドロフラン 150 ml とを、500 ml の三口フラスコに装入した。このフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで 70℃ に加熱し、1 時間かけて反応させた。反応終了後、反応生成液を氷中に投入し、900 ml のクロロホルムで抽出し、抽出液を水 200 ml で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過した後に、エバポレータで乾燥し、式 (39) で示される白色の固体 5.5 g を得た。



... (39)

< 青色発光化合物の合成 >

前記式 (39) で示される中間体 5.0 g とジオキサン 120 ml とオキシ塩化リン 150 ml とをナスフラスコに装入し、115℃ で約 10 時間加熱還流した。その後冷却し、氷中に反応生成液を投入し、クロロホルムで抽出し、抽出物を乾燥し、エバポレータで乾燥し、更に真空乾燥することにより、式 (35) で示される目的化合物を 4.6 g (融点 175 ~ 181℃) 得た。

この目的化合物の同定は、図 29 に示す NMR チャート及び図 30 に示す IR チャートにより行われた。

< 発光特性 >

(1) ITO 基板 (50 × 50 mm、三容真空工業 (株) 製) をアセ

トンで10分間かけて超音波洗浄した後に2-プロパノールで10分間超音波洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。その後に、フォト・サーフェス・プロセッサ（セン特殊光源（株）製、波長254nm）で5分間UVを照射してITO基板の洗浄を行った。

洗浄されたITO基板を真空蒸着装置（大亜真空技研（株）、UDS-M2-46型）にセットし、 4×10^{-6} torr以下の減圧下に、 α -NPD層50

nm及び本実施例で得られた青色発光化合物（式（35））の層30nmを積層してなる発光層、最後にアルミ合金製電極（Al：Li=99：1重量比、（株）高純度化学研究所製）を150nmの厚みに蒸着して、積層構造の青色発光素子を製造した。

この青色発光素子につき、（株）トプコン製のBM-7 Fastで徐々に電圧を上げながら輝度及び色度を測定した。その結果、電圧14V及び電流18.47mAで輝度が2711.00Cd/m²、色度Xが0.2071及び色度Yが0.3370の結果が得られた。

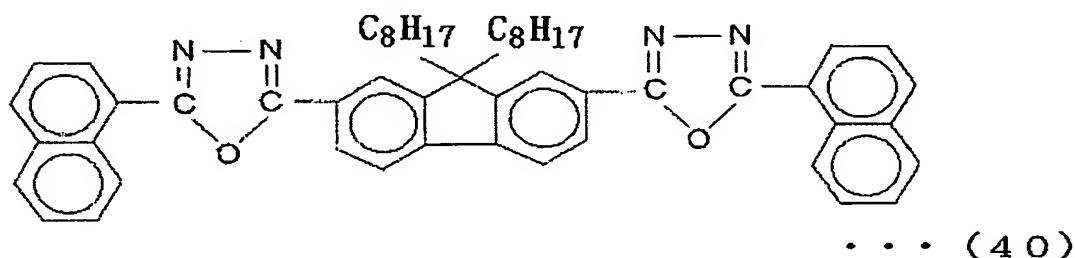
（2） 超音波洗浄及び紫外線照射洗浄したITO基板に、PEDT（バイエル社製市販品、ポリエチレンジオキシチオフエン／スルホン化ポリスチレン）を1000rpmで300秒で成膜した。この成膜を200℃で10分かけて乾燥し、その後に、5mlのジクロロエタンに対してポリビニルカルバゾール70mg及び式（35）で示す青色発光化合物30mgを秤量し、ジクロロエタンに均一に溶解してなる溶液を1500rpmで3秒間で成膜した。その成膜上に、真空蒸着装置（大亜真空技研（株）製、UDS-M2-46型）でアルミ合金（Al：Li=99：1重量比、（株）高純度化学研究所製）電極を、 1×10^{-6} Torrで約1,500Åの厚みに蒸着し、EL素子を製作した。

このEL素子につき、(株) トプコン製のFast BM-7で徐々に電圧を上げながら最高輝度及び色度を測定した。その結果、電圧21Vで、発光輝度が105.6 Cd/m²であり、色度Xが0.2328及び色度Yが0.3059であった。

(3) 式(35)で示される青色発光化合物の蛍光スペクトル(F-45000形分光蛍光光度計、励起波長365nm、溶媒ジオキサン、濃度0.25質量%)を測定したところ、最大発光波長が435nmであった。蛍光スペクトルチャートを図31に示す。

(実施例12)

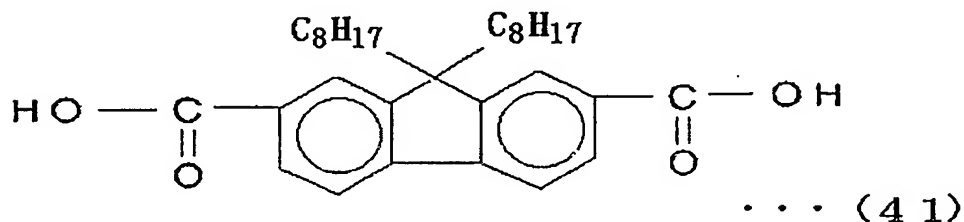
式(40)で表される青色発光化合物の合成。



<ヒドラジド化合物の合成>

実施例1と同様にして式(19)で示されるヒドラジド化合物を得た。

<酸クロリド化合物の合成>



1 L ナスフラスコに、上記式 (41) で示されるジカルボン酸化合物 9 g、ジオキサン 450 ml、ピリジン 3 g、及び塩化チオニル 150 ml を入れた。このナスフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで加熱し、110℃で2.5時間加熱した。反応終了後、エバポレータを用いて溶媒を溜去した。得られた固体を、シリカゲルを充填したカラムに装填し、クロロホルムを展開液として精製し、酸クロリド化合物である薄赤白色の固体 9.15 g を得た。

< 青色発光化合物中間体の合成 >

1 L三口フラスコに前記淡黄色の固体 (ヒドラジド化合物) 0.3 g、前記薄赤白色の固体 (酸クロリド化合物) 0.36 g、及びピリジン 0.1 g、テトラヒドロフラン 200 ml を入れた。この三口フラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで70℃に加熱し、15時間かけて反応させた。反応終了後、溶液中の固形分を分取して、水で洗浄した。洗浄後の固形分を乾固して青色発光化合物中間体 0.6 g を得た。

< 青色発光化合物の合成 >

300 ml ナスフラスコに、前記青色発光化合物中間体 0.6 g、塩化ホスホリル 25 ml 及びジオキサン 50 ml を入れた。このナスフラスコ内の溶液を、シリコンオイルバスで110℃に加熱し、13時間かけて反応させた。反応終了後、氷水に投入し、ヌッチェ処理を施した。その後、水洗、メタノール洗浄を行い、真空ポンプにて、ろ過して得られた濾液を濃縮し、乾固して、白色の結晶 0.1 g を得た。

前記結晶のNMRスペクトルチャートを図32に、IRスペクトルチャートを図33に示す。これらより、本実施例で得られた結晶は、前記式 (40) で表される構造を有する青色発光化合物であると同定した。

又、本実施例で得られた青色発光化合物の蛍光スペクトル（F-45000形分光蛍光光度計、励起波長365nm、溶媒DMAC、濃度0.25質量%）を測定したところ、最大発光波長が417.6nmであった。蛍光スペクトルチャートを図34に示す。

さらに、本実施例で得られた青色発光化合物の蛍光スペクトル（F-45000形分光蛍光光度計、励起波長365nm、溶媒トルエン、濃度0.25質量%）を測定したところ、最大発光波長が417nmであった。蛍光スペクトルチャートを図35に示す。

〈発光持続性〉

ここで、実施例1で得られた青色発光化合物5mgを、DMAC2gに溶解させて得られた溶液に紫外線を照射して、溶液から発光される光の発光持続性について、「発光良好」、「発光がやや弱い」、「発光なし」の3段階評価を行った。この結果、DMAC溶液で400日間、青色光が、良好に発光されることが分かった。

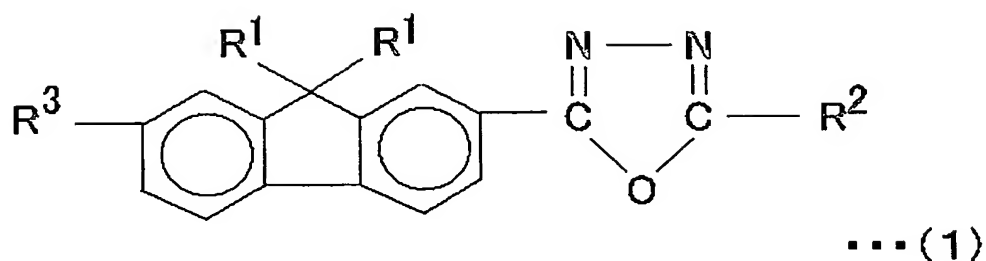
ここで、本実施例12に係る青色発光化合物は、実施例1に係る青色発光化合物に対して、溶剤、例えば、DMACに対する溶解力が約6倍程度であった。また、発光持続性は、化合物の溶剤に対する溶解力に比例することが分かっている。したがって、本実施例12に係る青色発光化合物は、約5～6年の発光持続性を有する。

産業上の利用分野

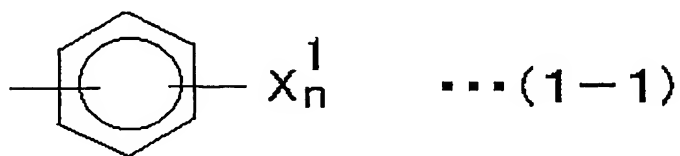
本発明により、高い発光輝度を確保でき、長時間にわたる発光を実現することができる青色発光化合物、その製造方法及びそれを利用した発光素子を提供することができる。

請求の範囲

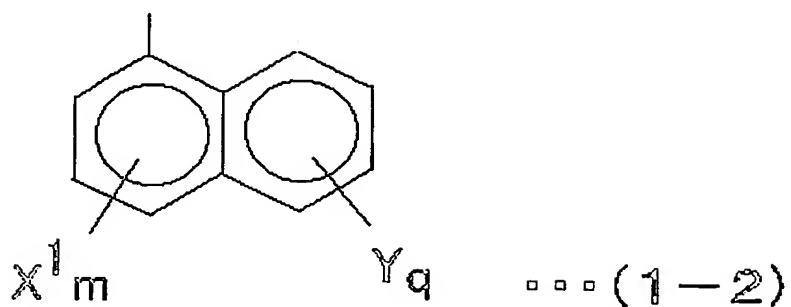
1. 以下の式（１）で示される構造を有することを特徴とする青色発光化合物。



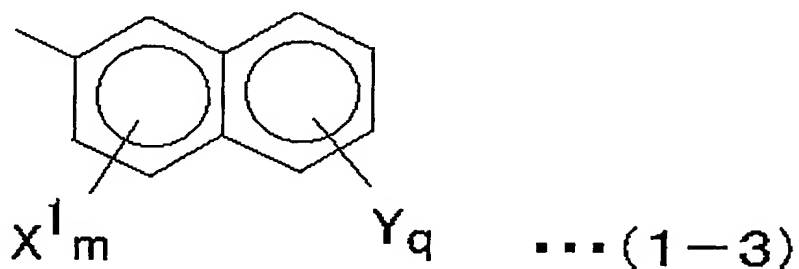
（ただし、式（１）において、 R^1 は、炭素数 1 ～ 15 のアルキル基、炭素数 6 ～ 15 のシクロアルキル基、又は以下の式（１－１）～（１－４）で表されるアリール基を示し、二つの R^1 は同一であっても相違していても良い。 R^2 は、以下の式（１－１）～（１－４）で表されるアリール基又はフリル基を示す。 R^3 は式（２）で示される基、又は水素原子を示す。



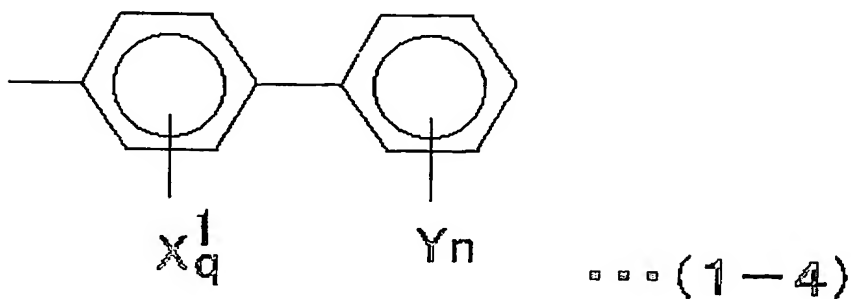
（ただし、式中、 X^1 は、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のフッ素原子含有アルキル基又は水素原子を示し、 n は、1 ～ 5 の整数を示す。）



(ただし、式中、 X^1 は前記と同様の意味を示し、 Y は、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のフッ素原子含有アルキル基又は水素原子を示す。 m は、1 ～ 3 の整数を示し、 q は、1 ～ 4 の整数を示す。又、 X^1 及び Y は、互いに同一であっても相違していてもよい。)

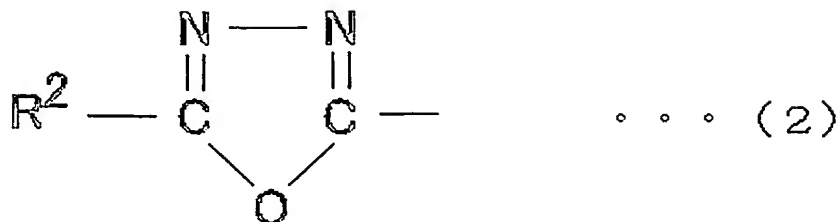


(ただし、式中、 X^1 、 Y 、 m 及び q は、前記と同様の意味を示す。又、 X^1 及び Y は、互いに同一であっても相違していてもよい。)



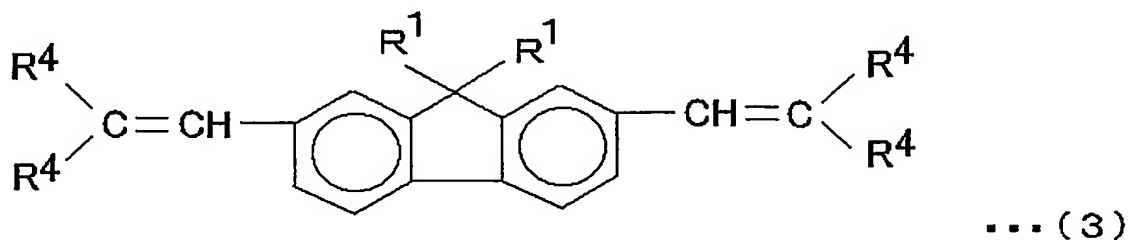
(ただし、式中、 X^1 、 Y 、 n 及び q は、前記と同様の意味を示す。又、

X¹ 及び Y は、互いに同一であっても相違していてもよい。）

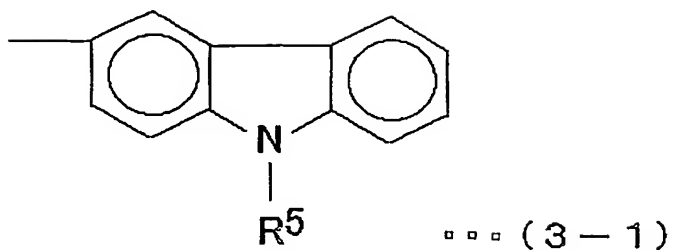


（ただし、式（２）における R² は前記と同じ意味を示す。式（１）における R³ が式（２）で示される基である場合には、一方のオキサジアゾリル基に結合する R² と他方のオキサジアゾリル基に結合する R² とは、互いに同一であっても相違していてもよい。）

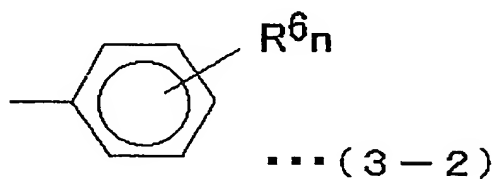
２． 以下の式（３）で示される構造を有することを特徴とする青色発光化合物。



（ただし、式中、R¹ は、前記請求項１におけるのと同様の意味を示す。R⁴ は、水素原子若しくは以下の式（３－１）又は（３－２）で表されるアリール基を示す。４個の R⁴ は、互いに同一であっても相違していてもよい。）

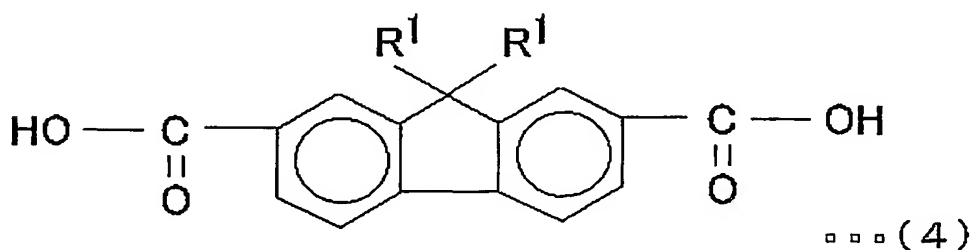


(ただし、式 (3-1) において、 R^5 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示す。)

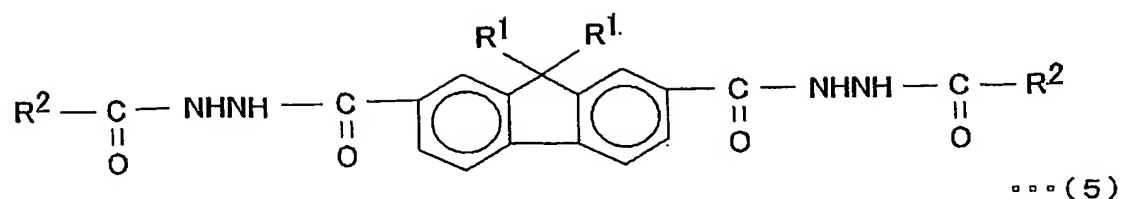


(ただし、式 (3-2) において、 R^6 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示し、 n は、前記請求項 1 におけるのと同様の意味を示す。)

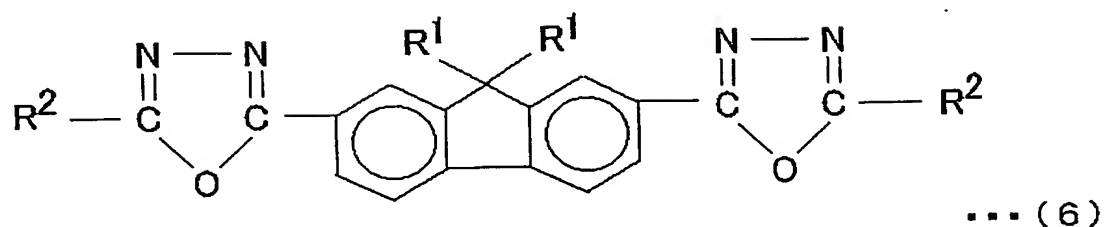
3. 式 (4) で示されるジカルボン酸化合物とハロゲン化剤とを反応させて得られる酸クロリド化合物とヒドラジド化合物とを反応させて得られる式 (5) で示される青色発光化合物中間体を脱水反応させることを特徴とする前記式 (6) で示される青色発光化合物の製造方法。



(ただし、式中、 R^1 は、前記請求項 1 におけるのと同様の意味を示す。)

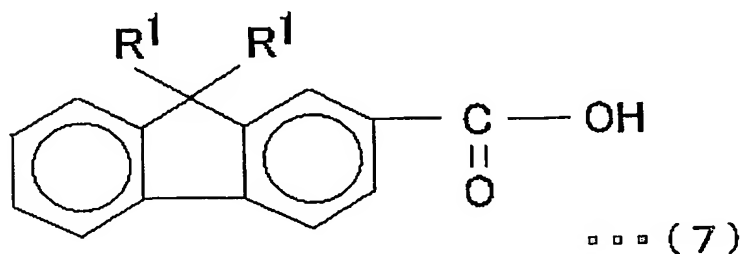


(ただし、式中、 R^1 及び R^2 は、前記請求項 1 におけるのと同様の意味を示す。)

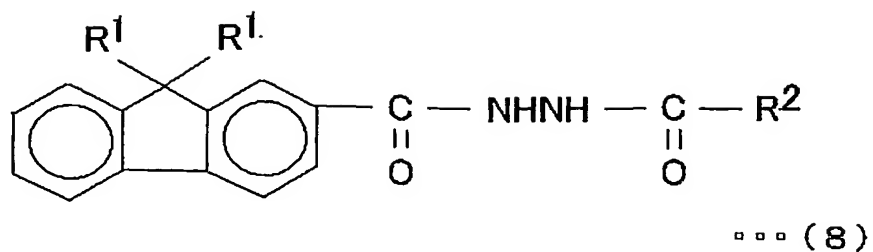


(ただし、 R^1 及び R^2 は、前記と同様の意味を示す。)

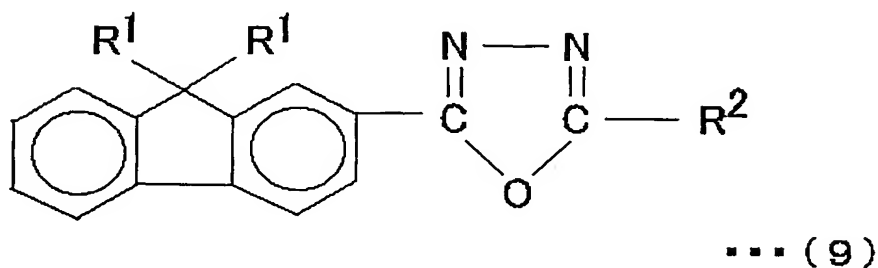
4. 式 (7) で示されるカルボン酸化合物とハロゲン化剤とを反応させて得られる酸クロリド化合物とヒドラジド化合物とを反応させて得られる式 (8) で示される中間体を脱水反応させることを特徴とする前記式 (9) で示される青色発光化合物の製造方法。



(ただし、式中、 R^1 は、前記請求項 1 におけるのと同様の意味を示す。)

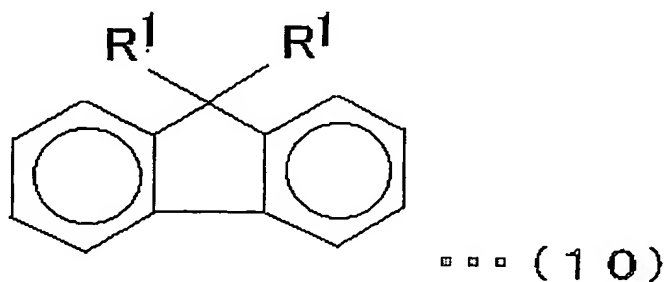


(ただし、式中、 R^1 及び R^2 は、前記請求項 1 におけるのと同様の意味を示す。)

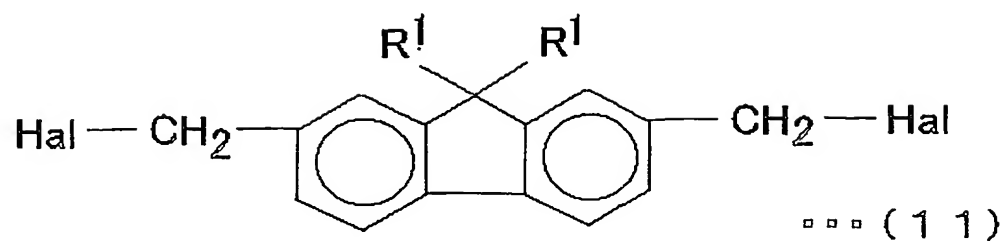


(ただし、式中、 R^1 及び R^2 は、前記と同様の意味を示す。)

5. 式 (10) で示されるフルオレン化合物をハロゲン化させて得られる式 (11) で示される芳香族ハロゲン化合物とトリフェニルホスフィンとを反応させて得られる有機リン化合物とカルボニル化合物とを反応させることを特徴とする前記請求項 2 における式 (3) で示される青色発光化合物の製造方法。



(ただし、式中、 R^1 は、前記請求項 1 におけるのと同様の意味を示す。)



(ただし、式中、 R^1 は、前記請求項 1 におけるのと同様の意味を示し、
又、H a l は、ハロゲン原子を示す。)

6. 一対の電極間に、前記式 (1) 又は (3) で示される青色発光化合物を含有する発光層を設けてなることを特徴とする発光素子。

図 1

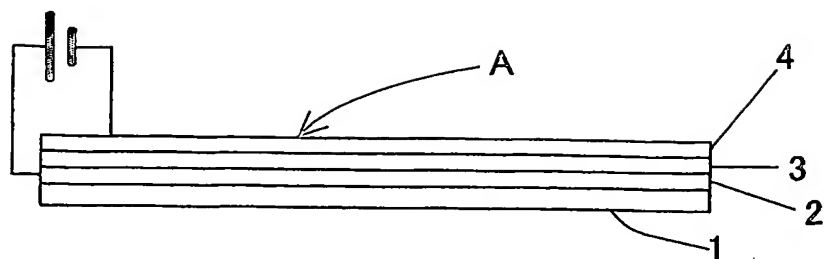


図 2

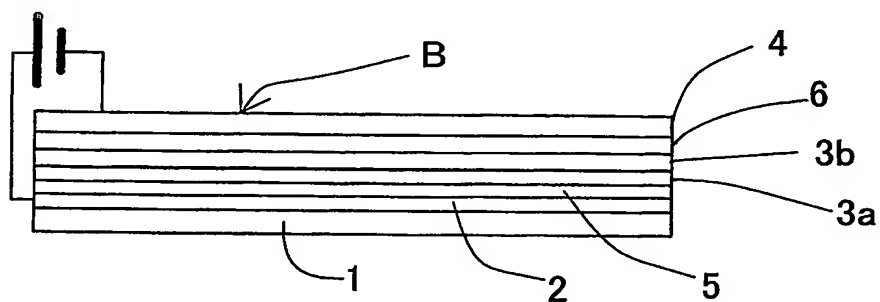


図 3

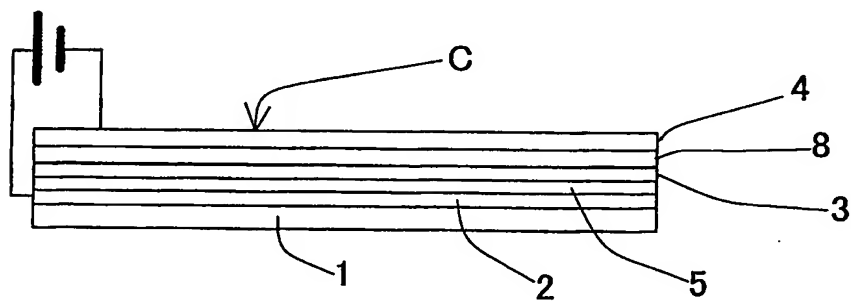
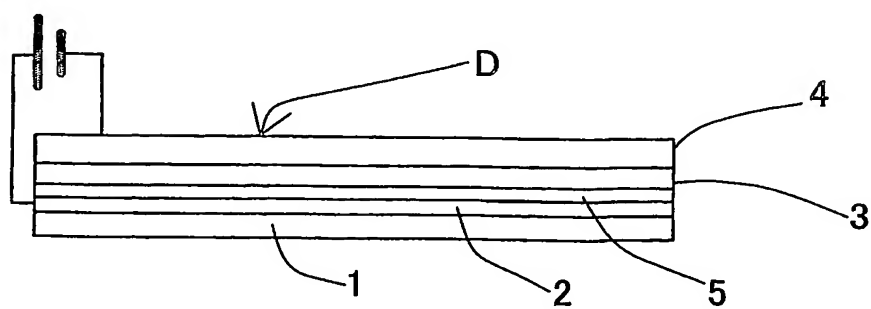


図 4



5

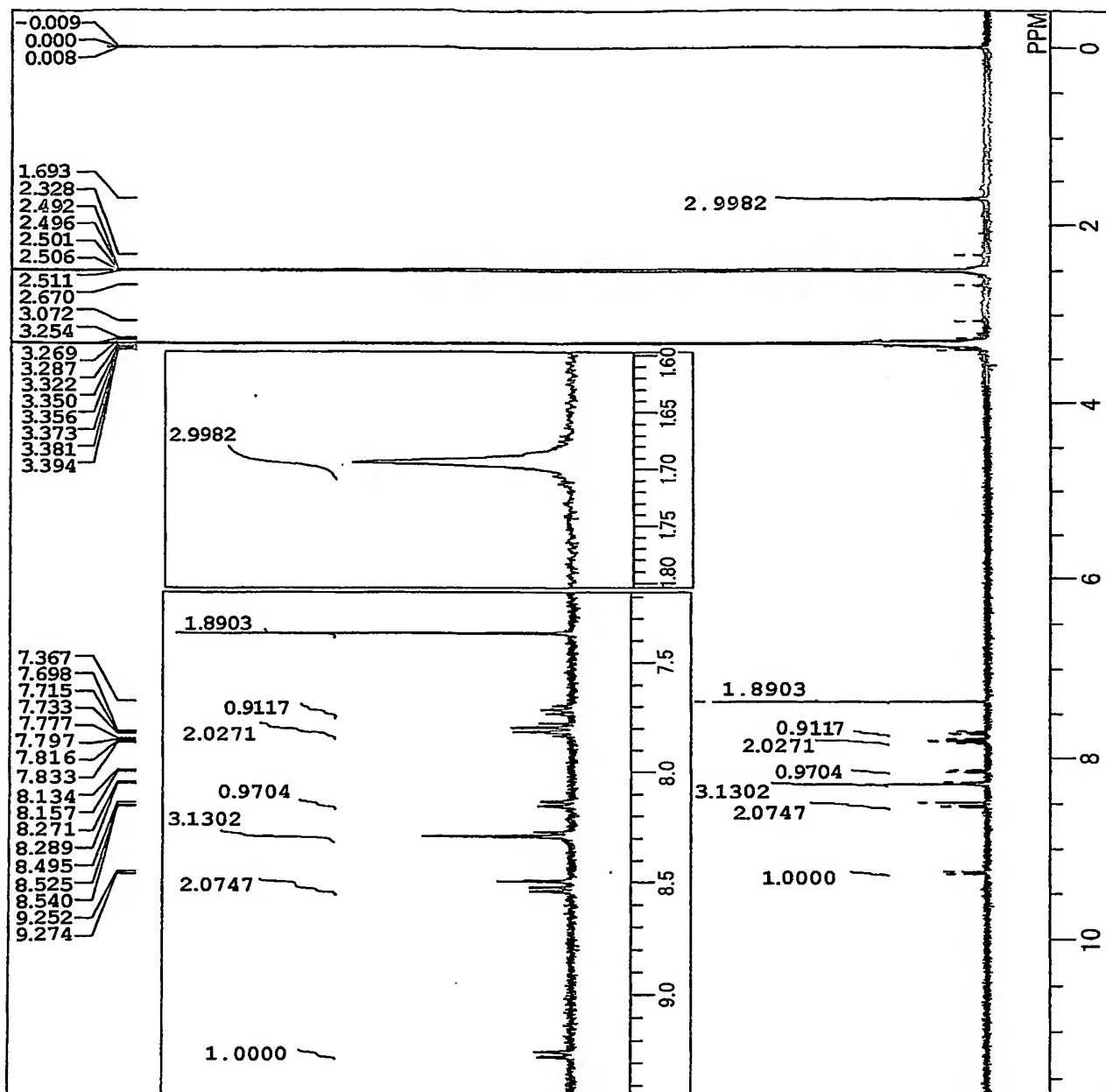


図6

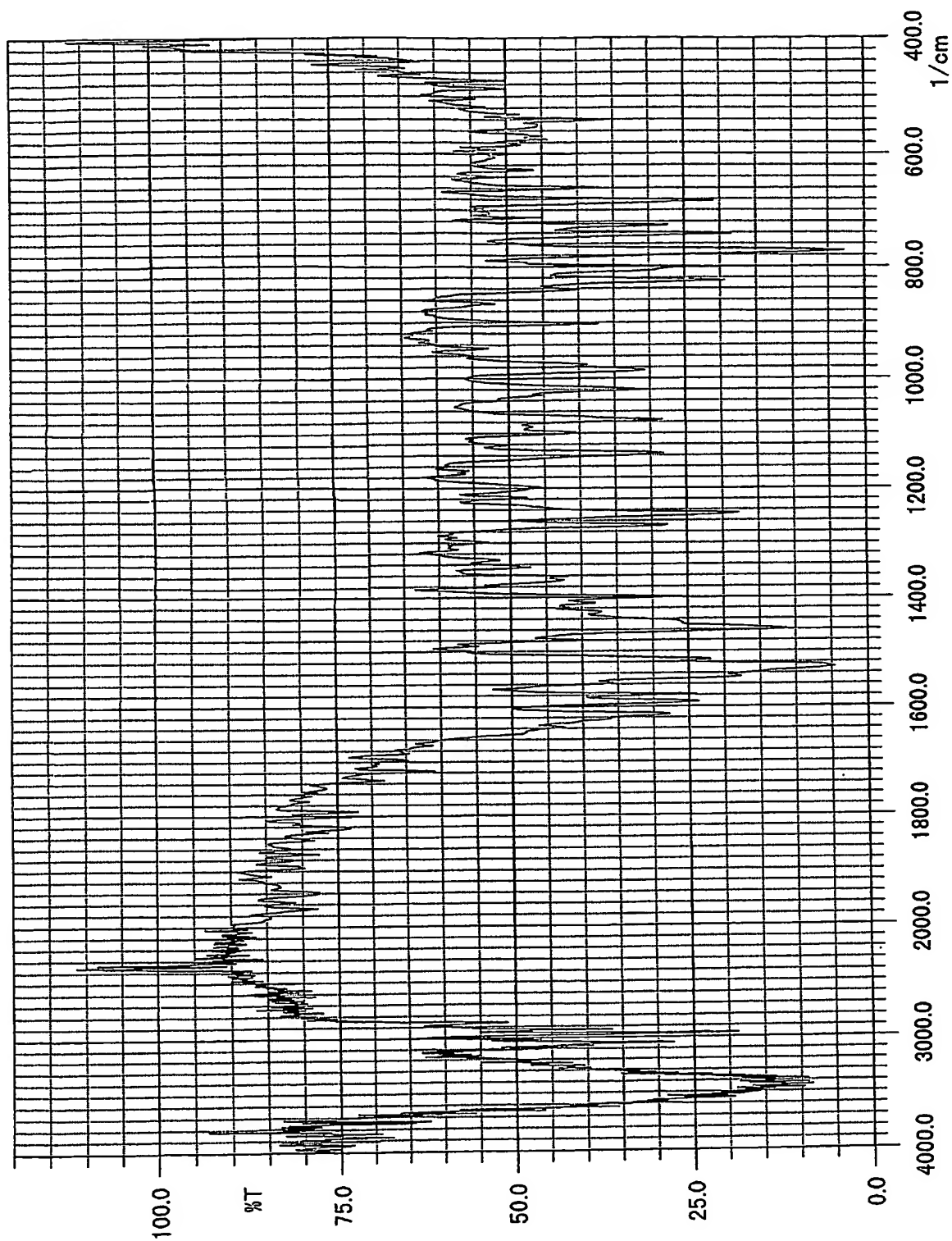
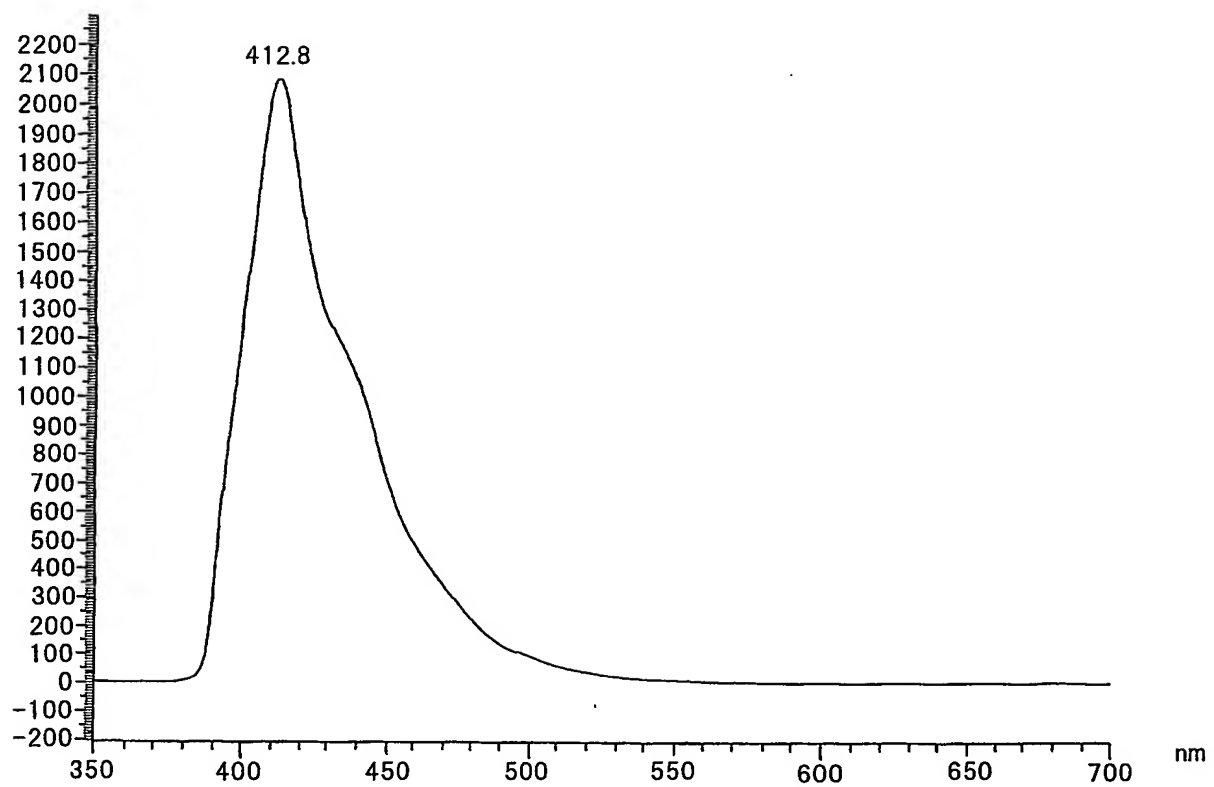


図 7



8

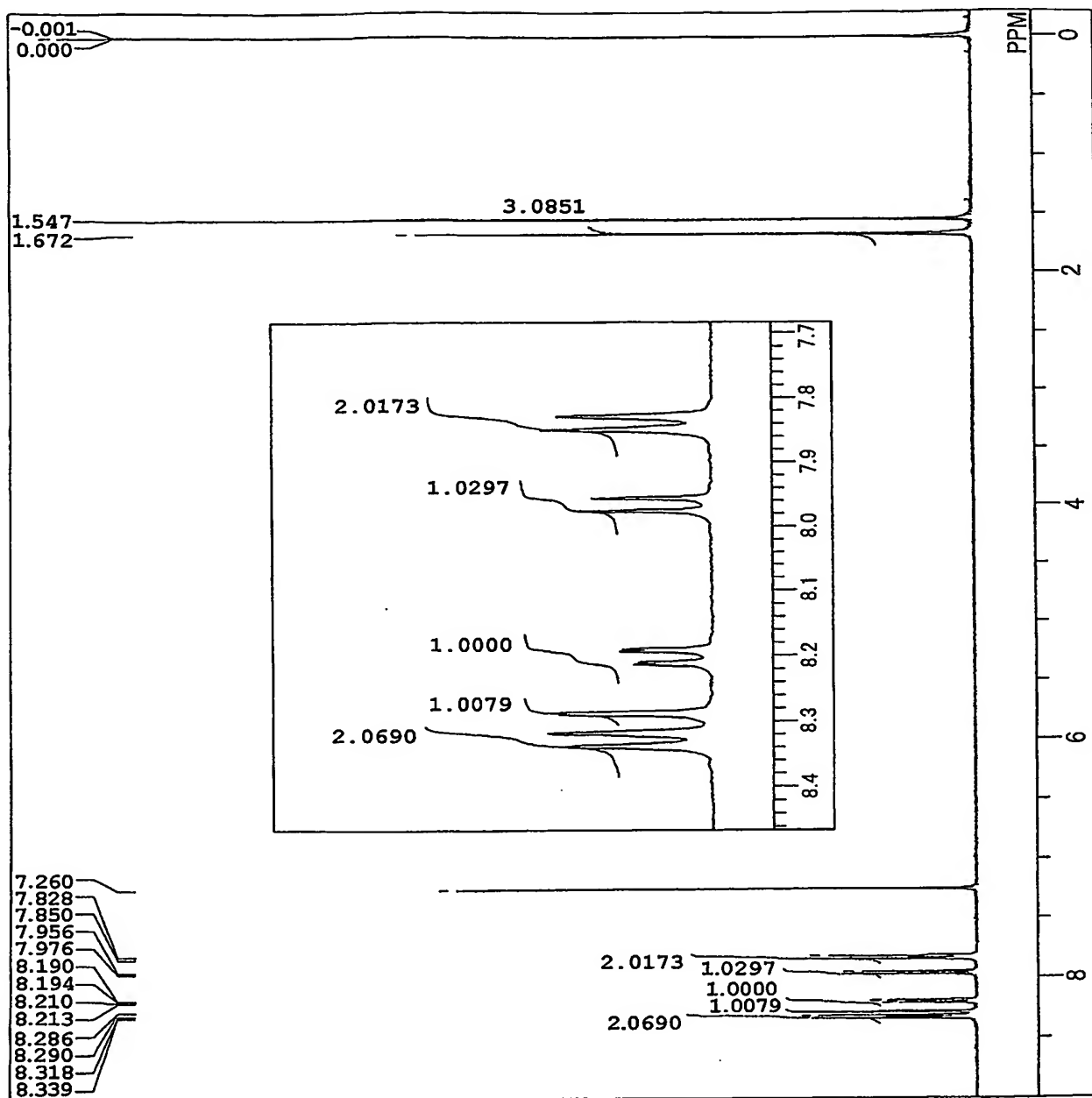


図 9

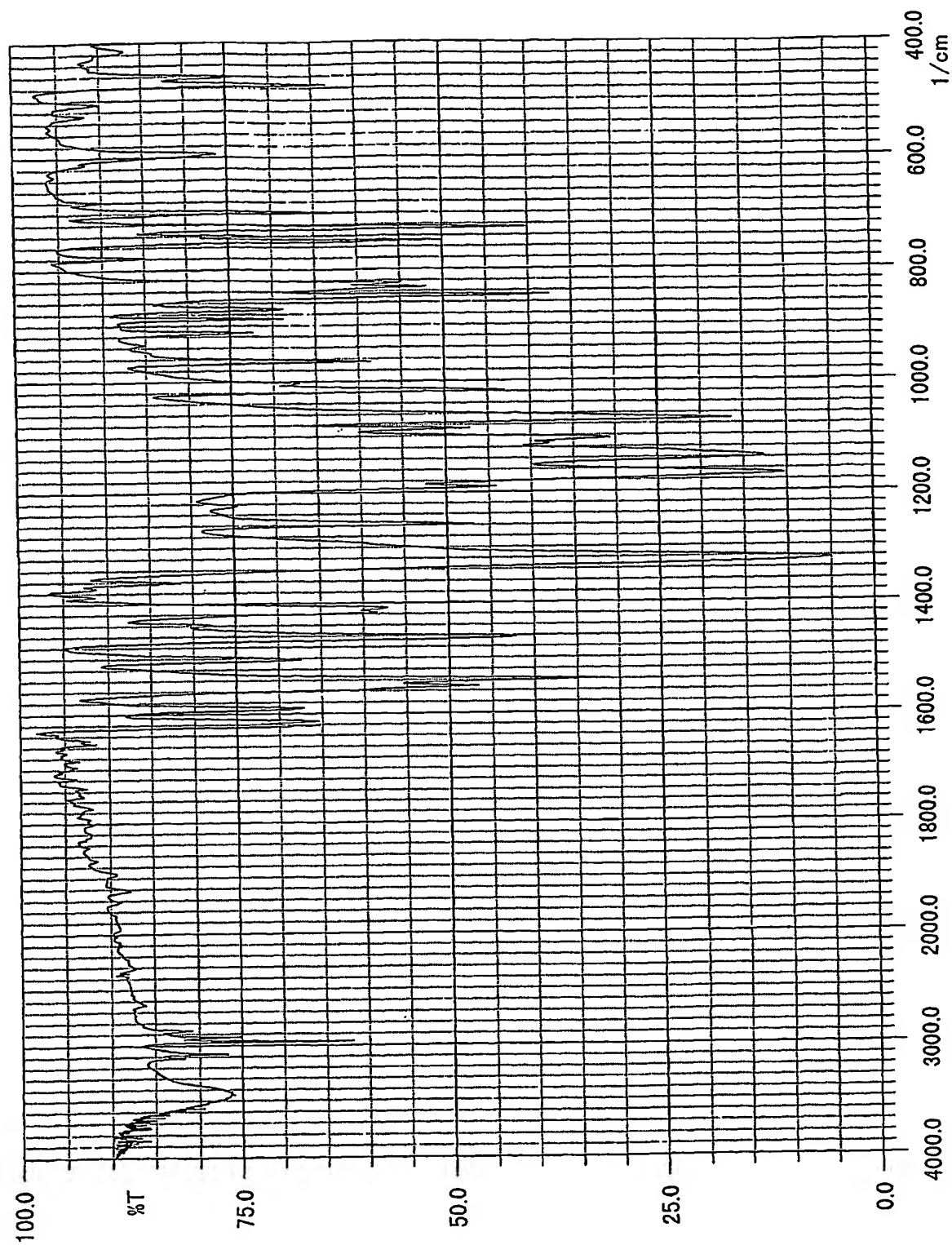


図10

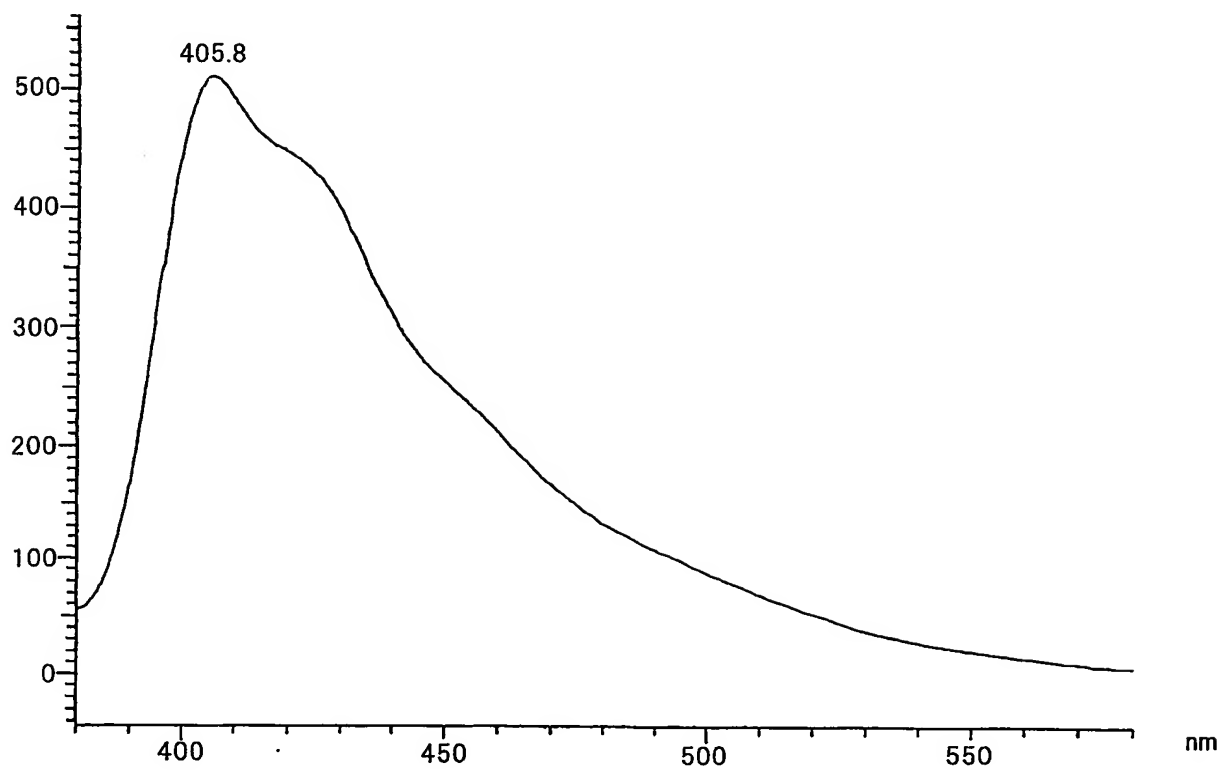


図 11

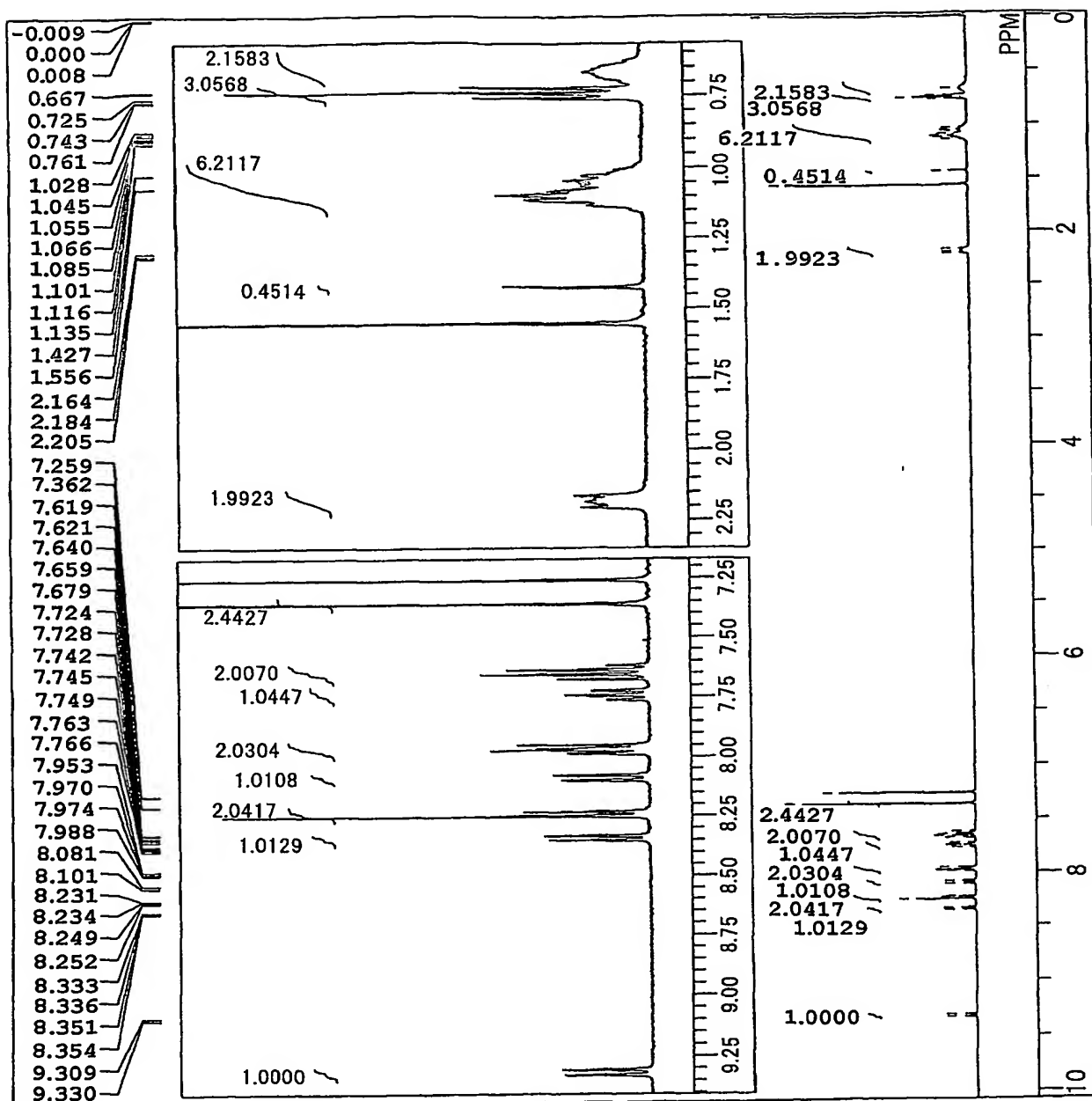


図12

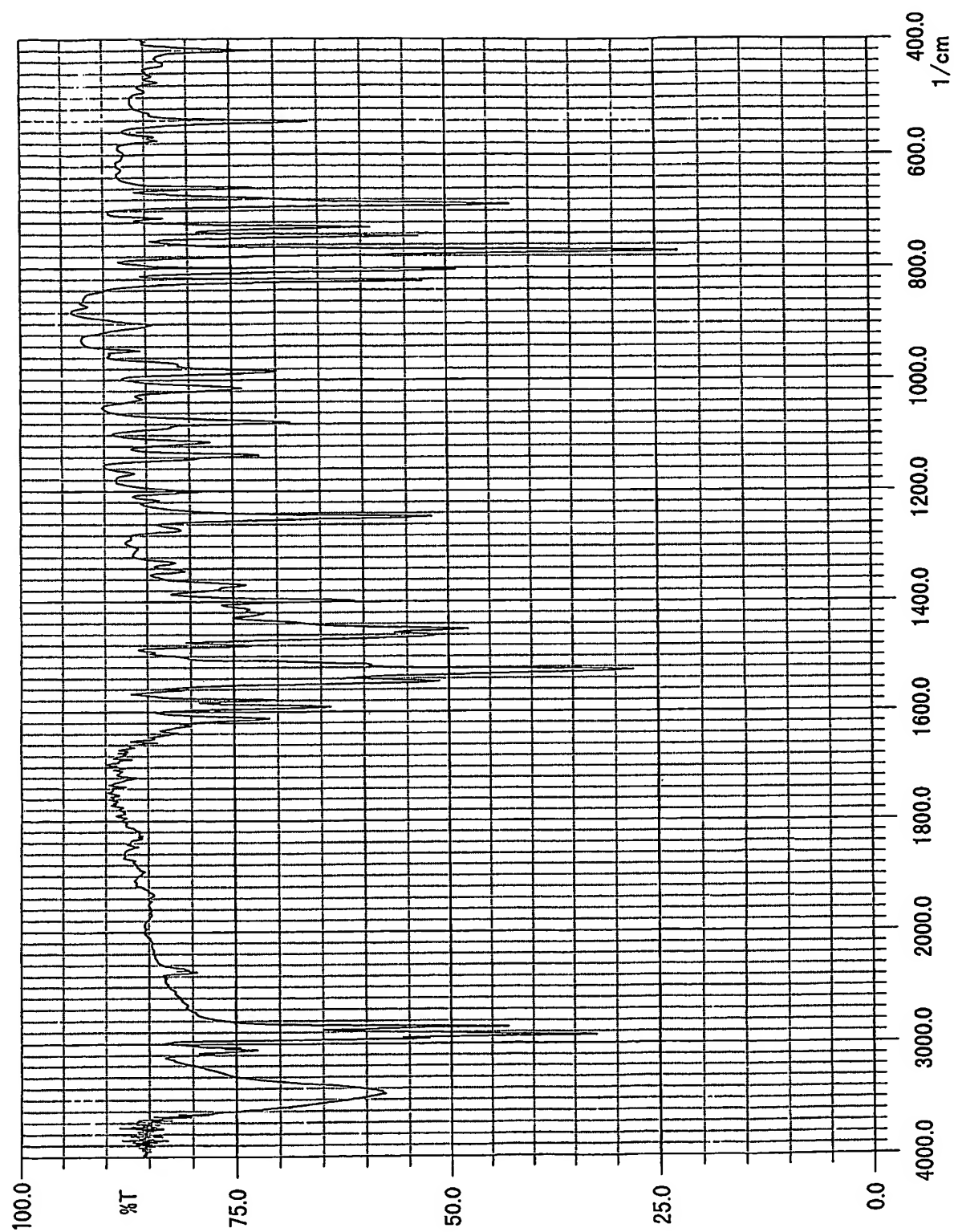


図13

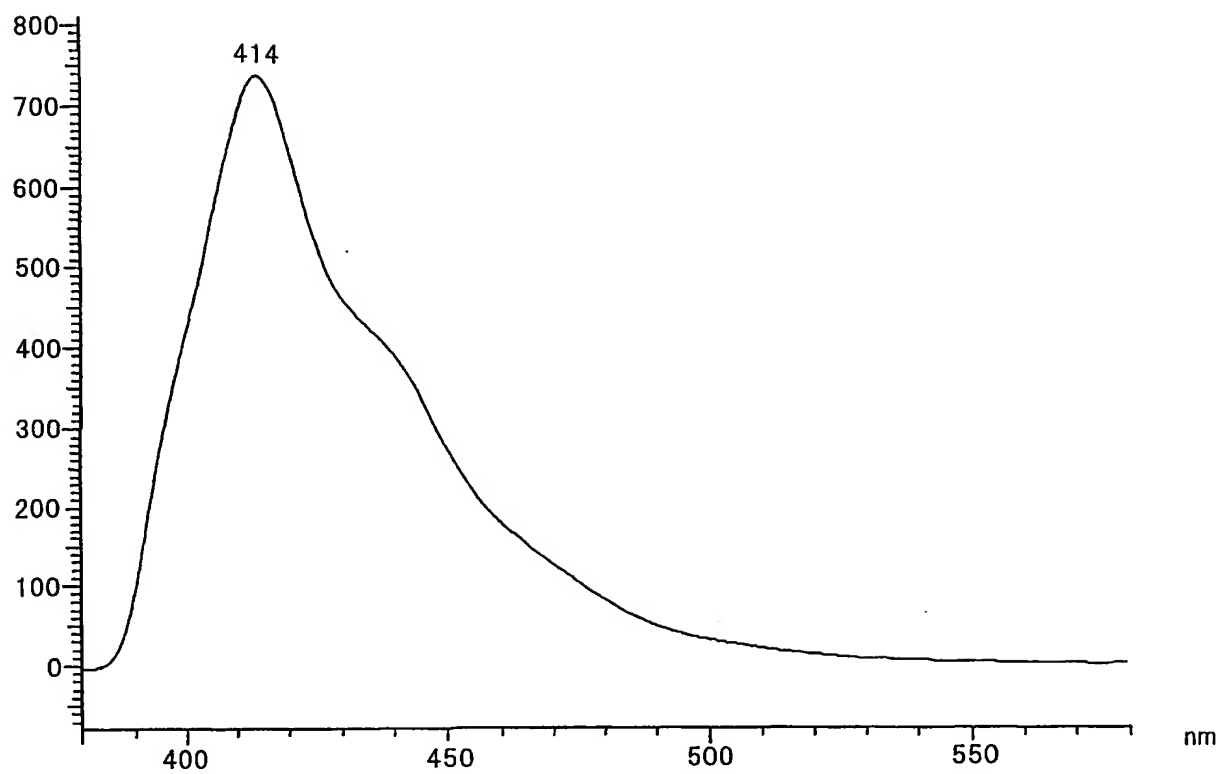


図 14

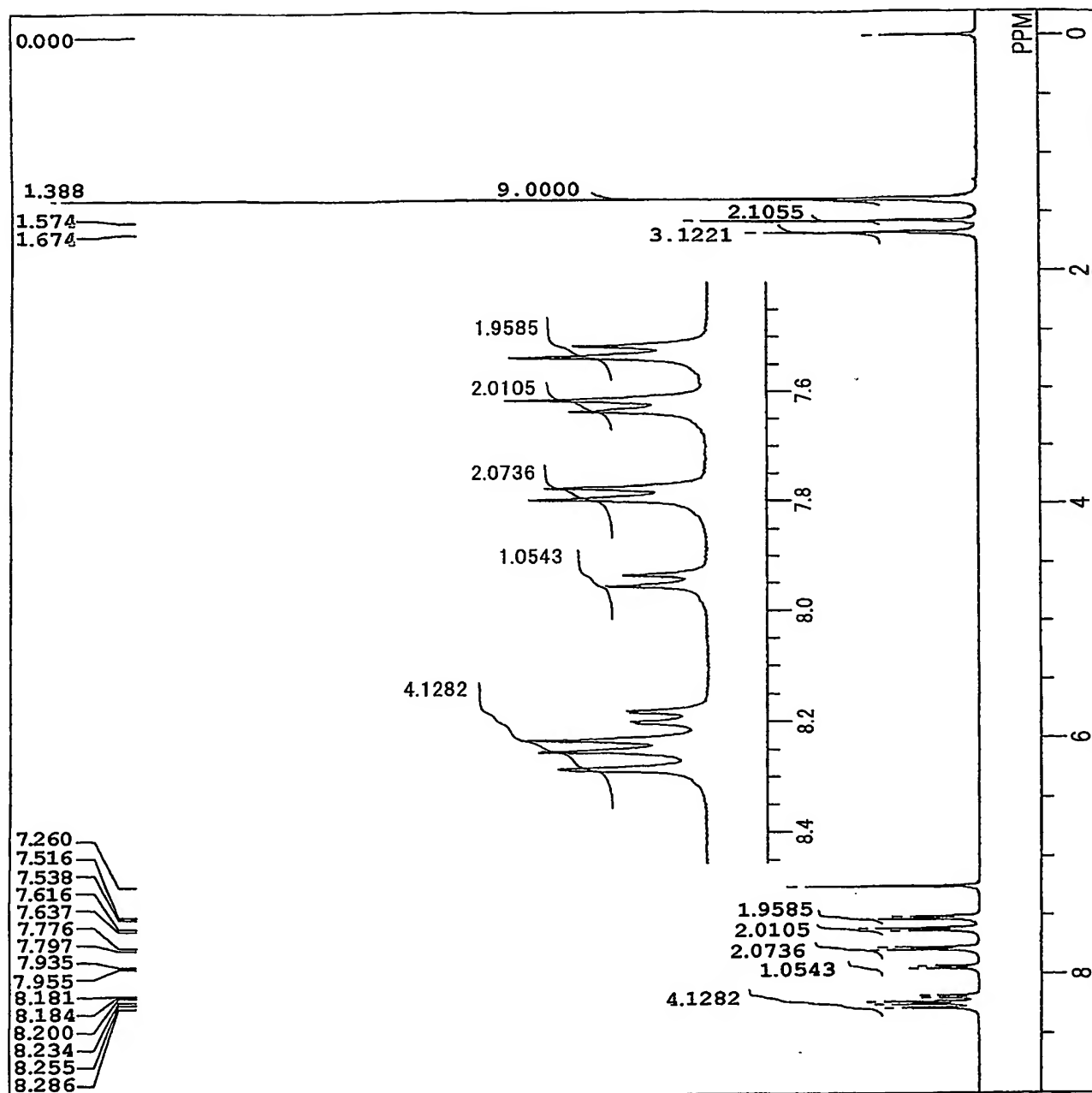


図15

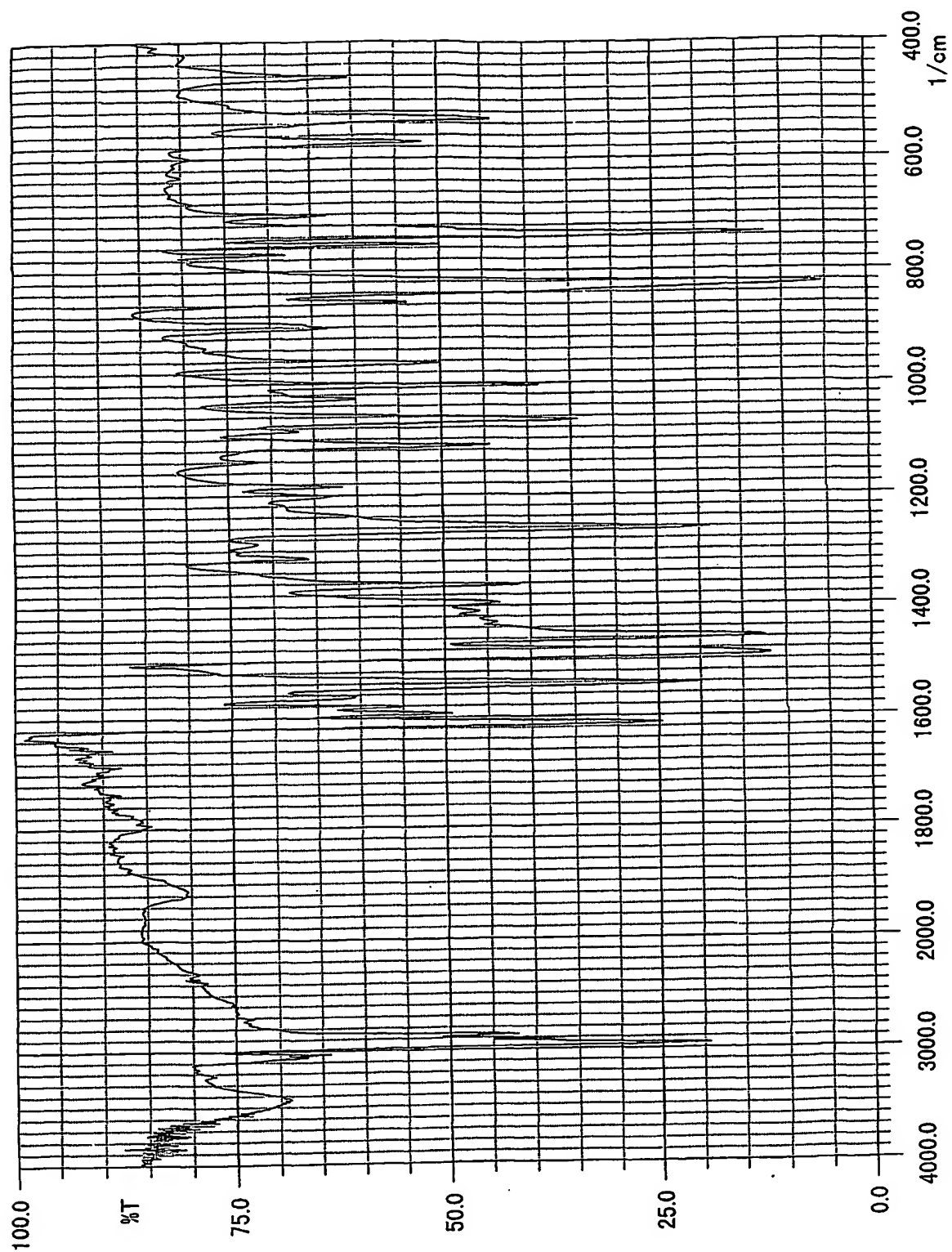


図 16

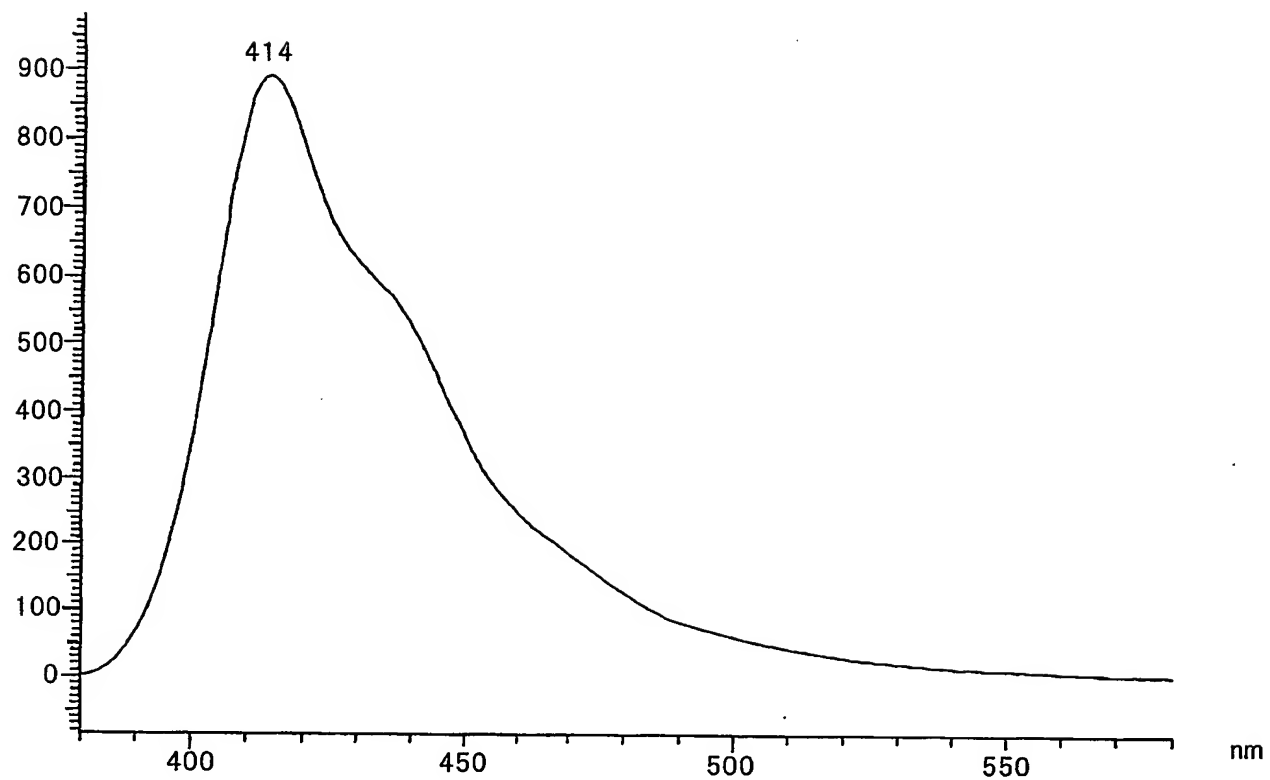


図 17

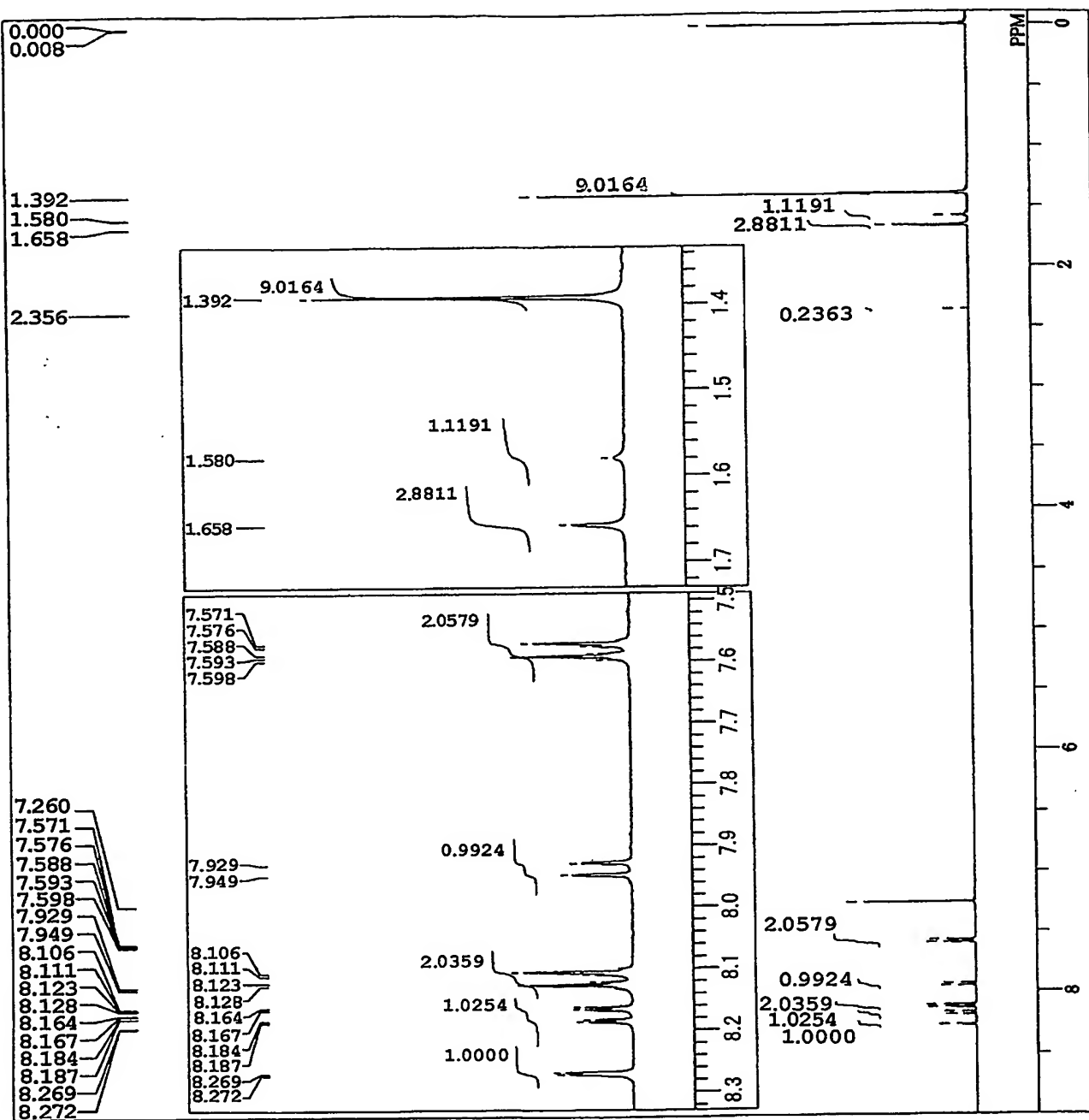


図18

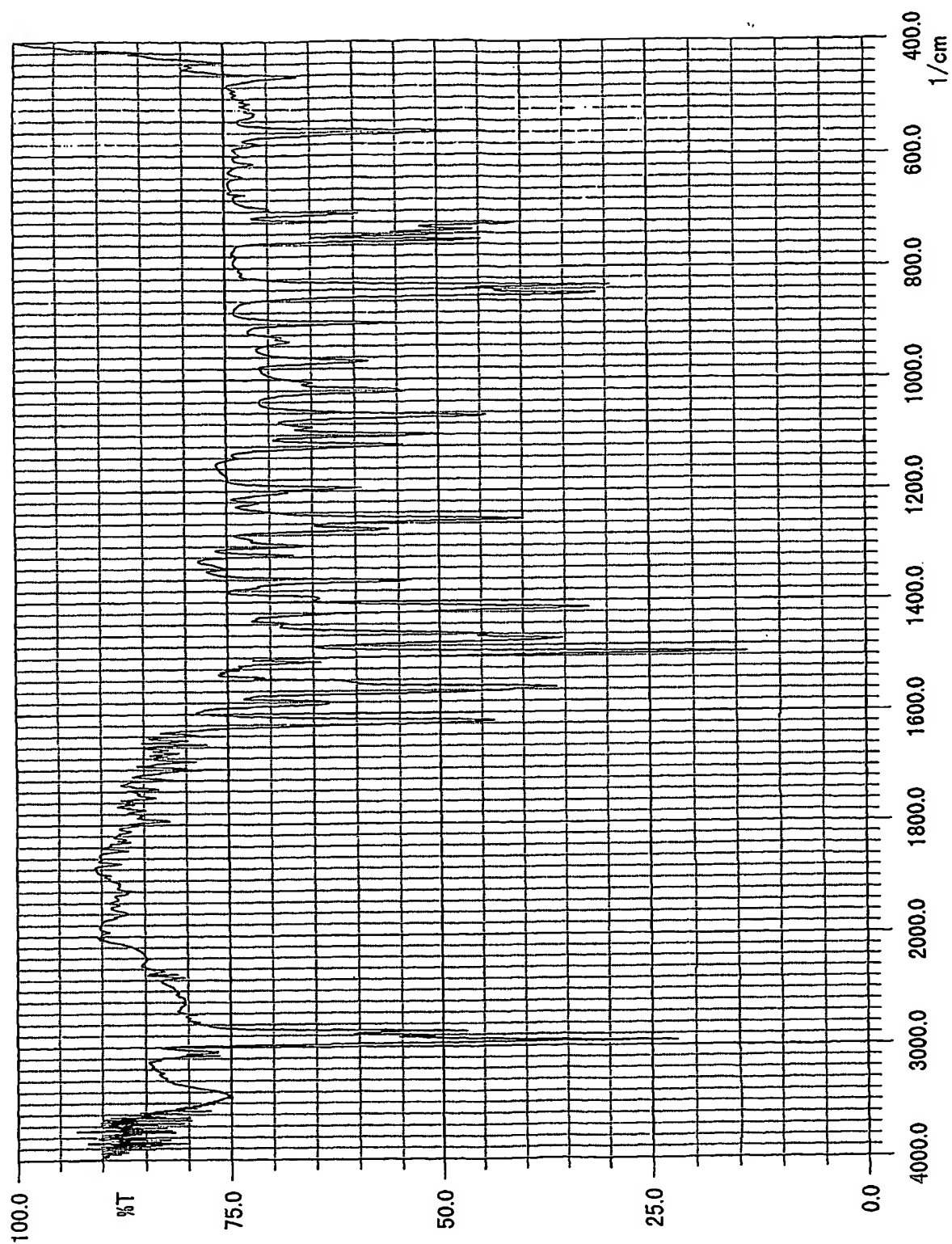
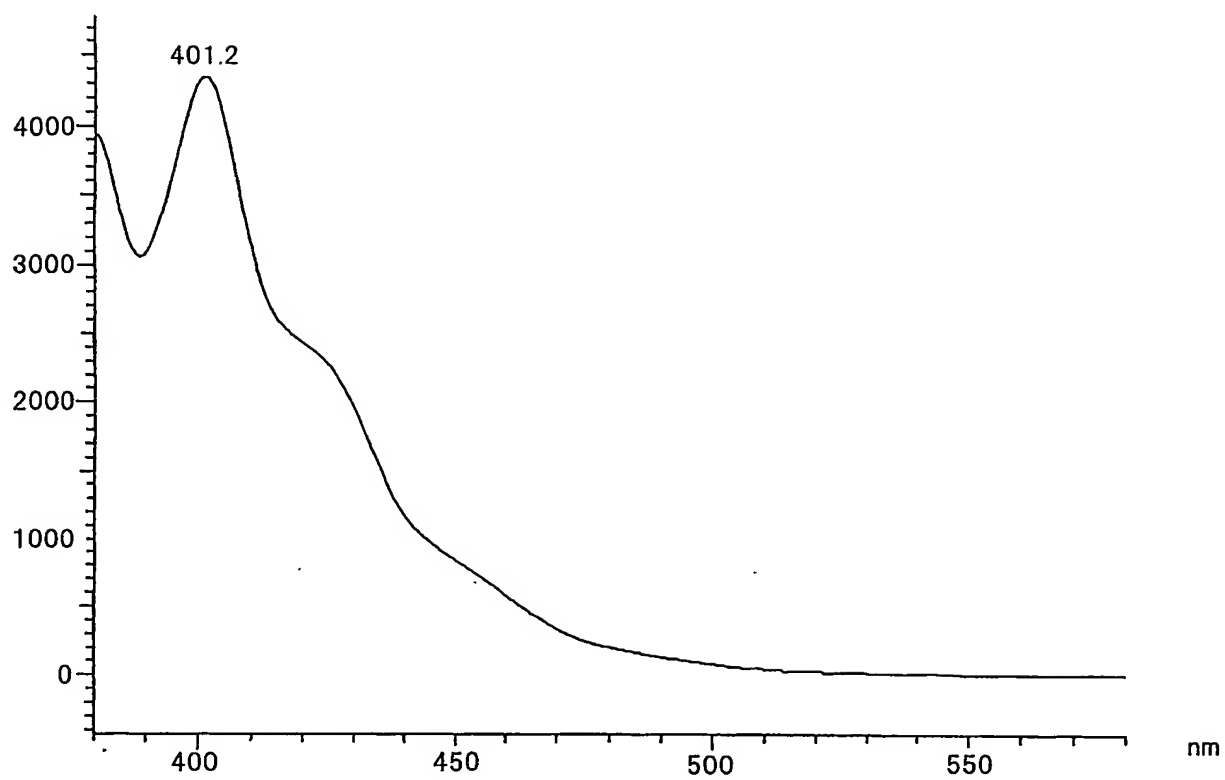


図 19



20

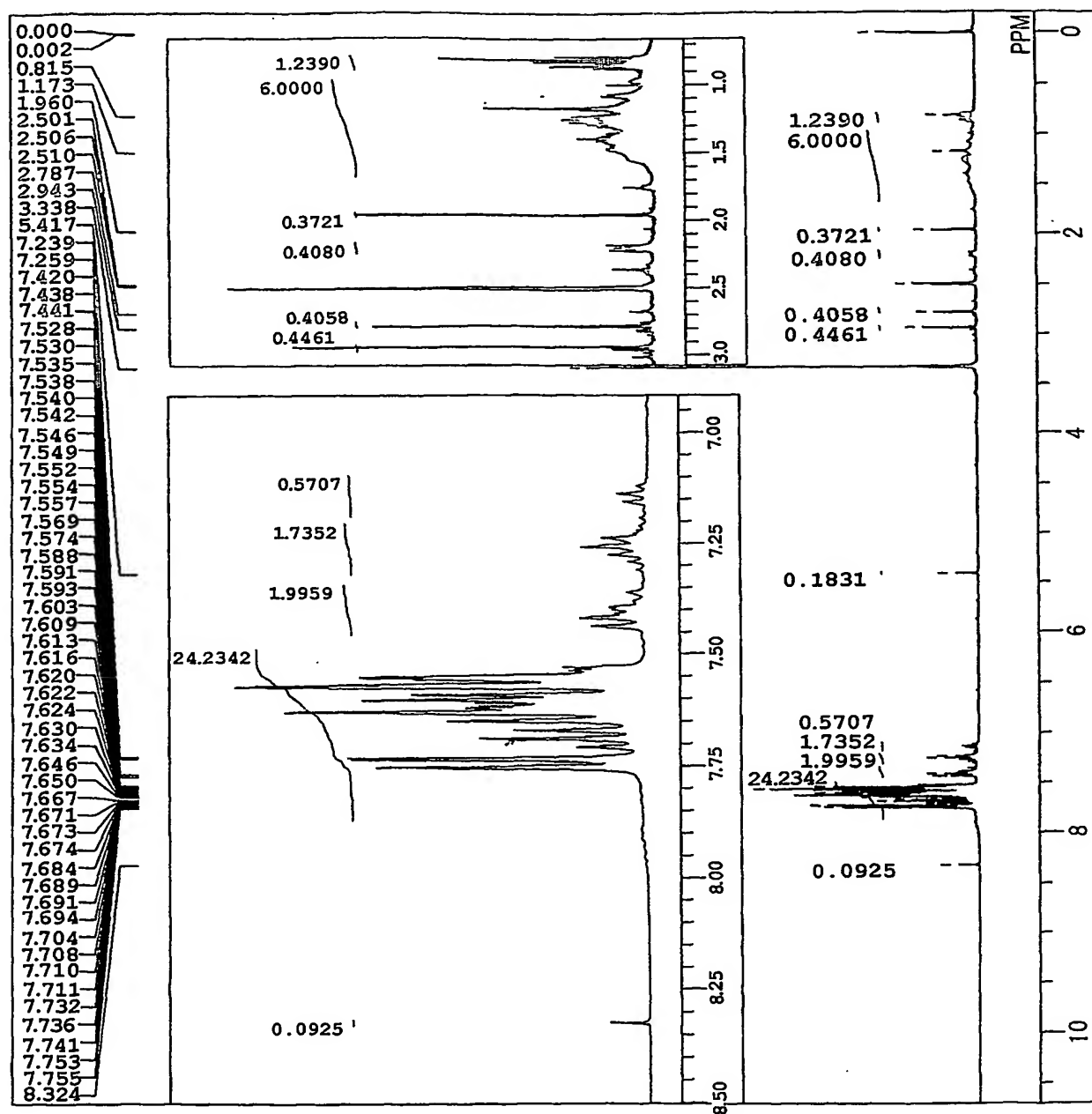


図 21

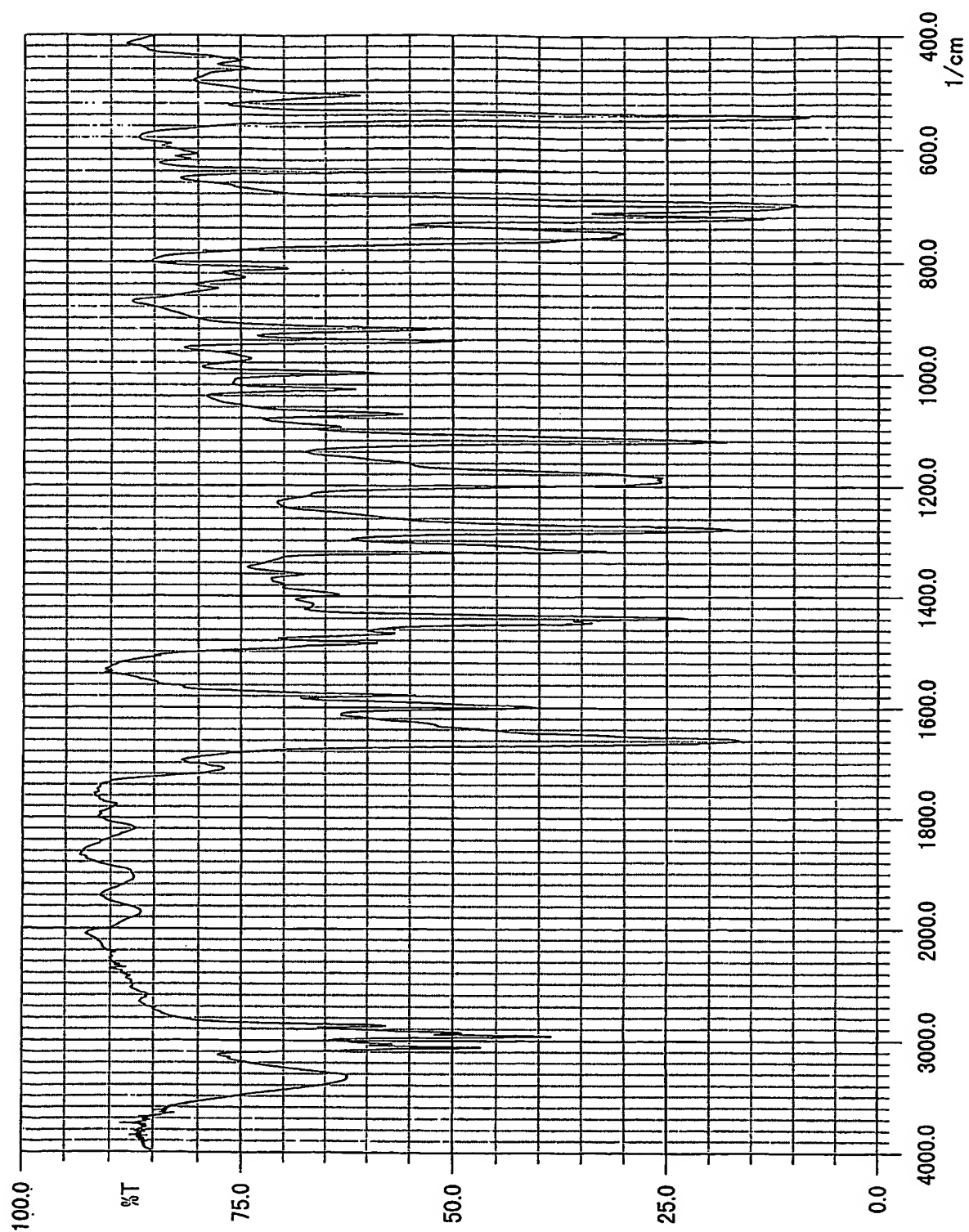


図 22

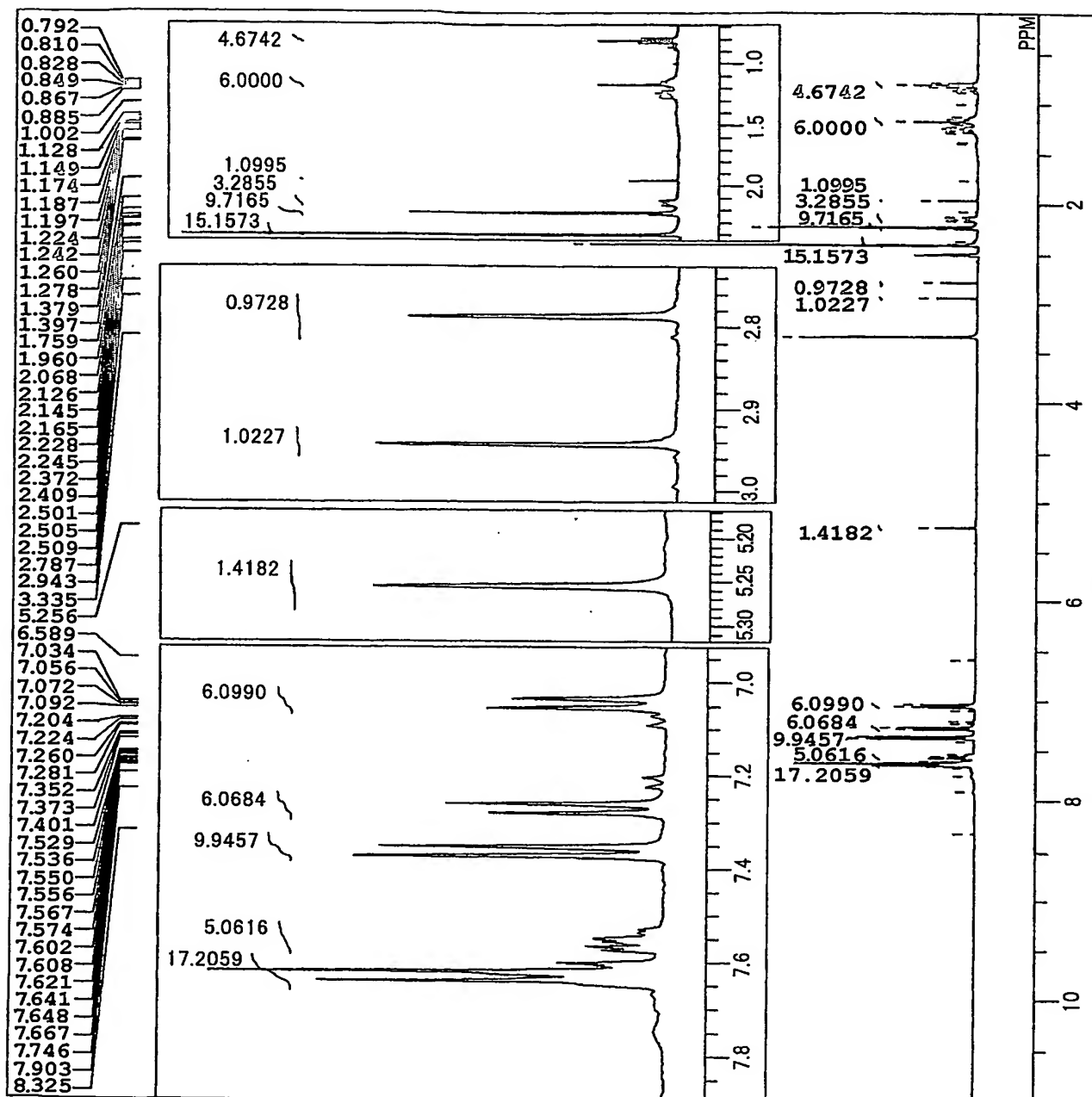
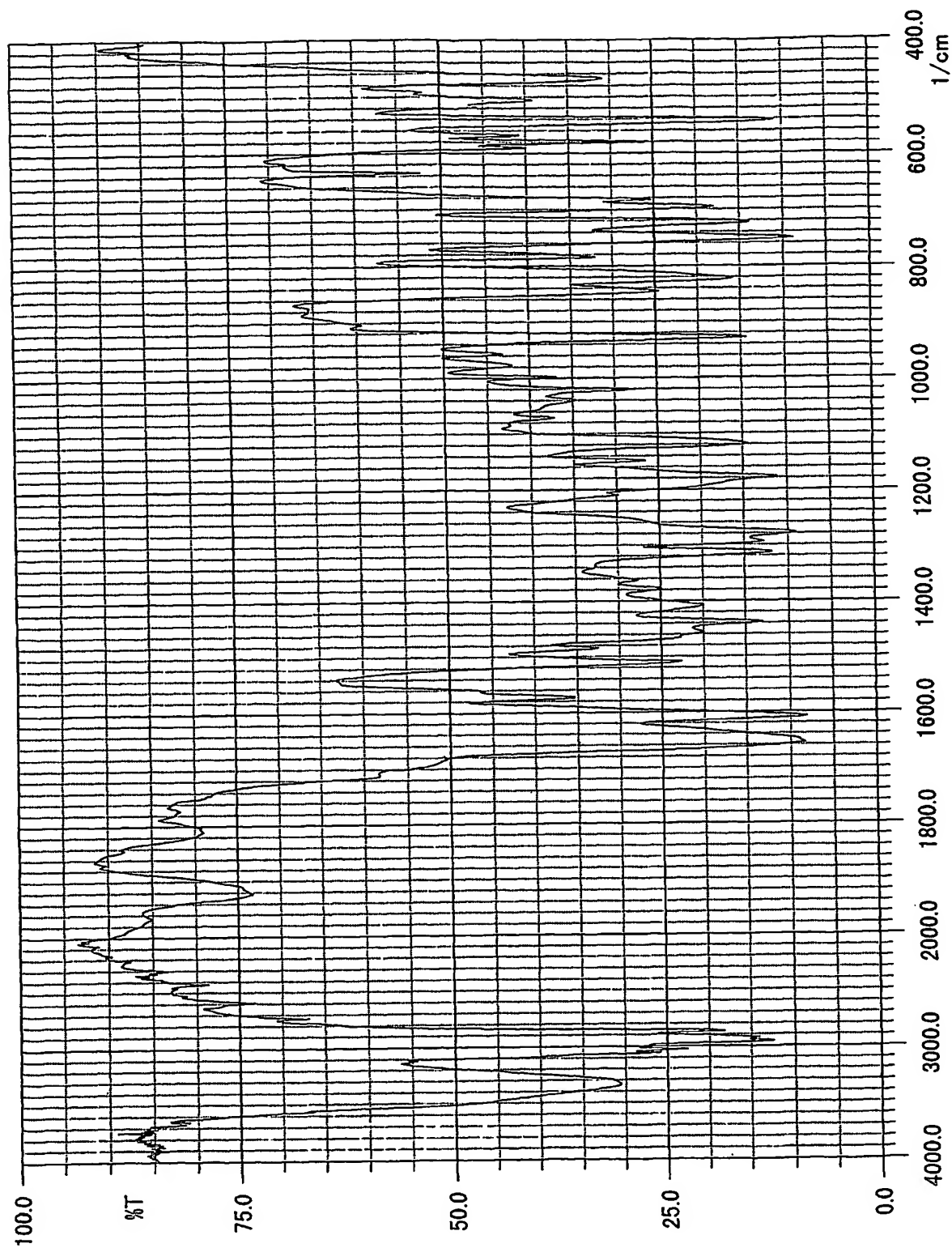


図23



24

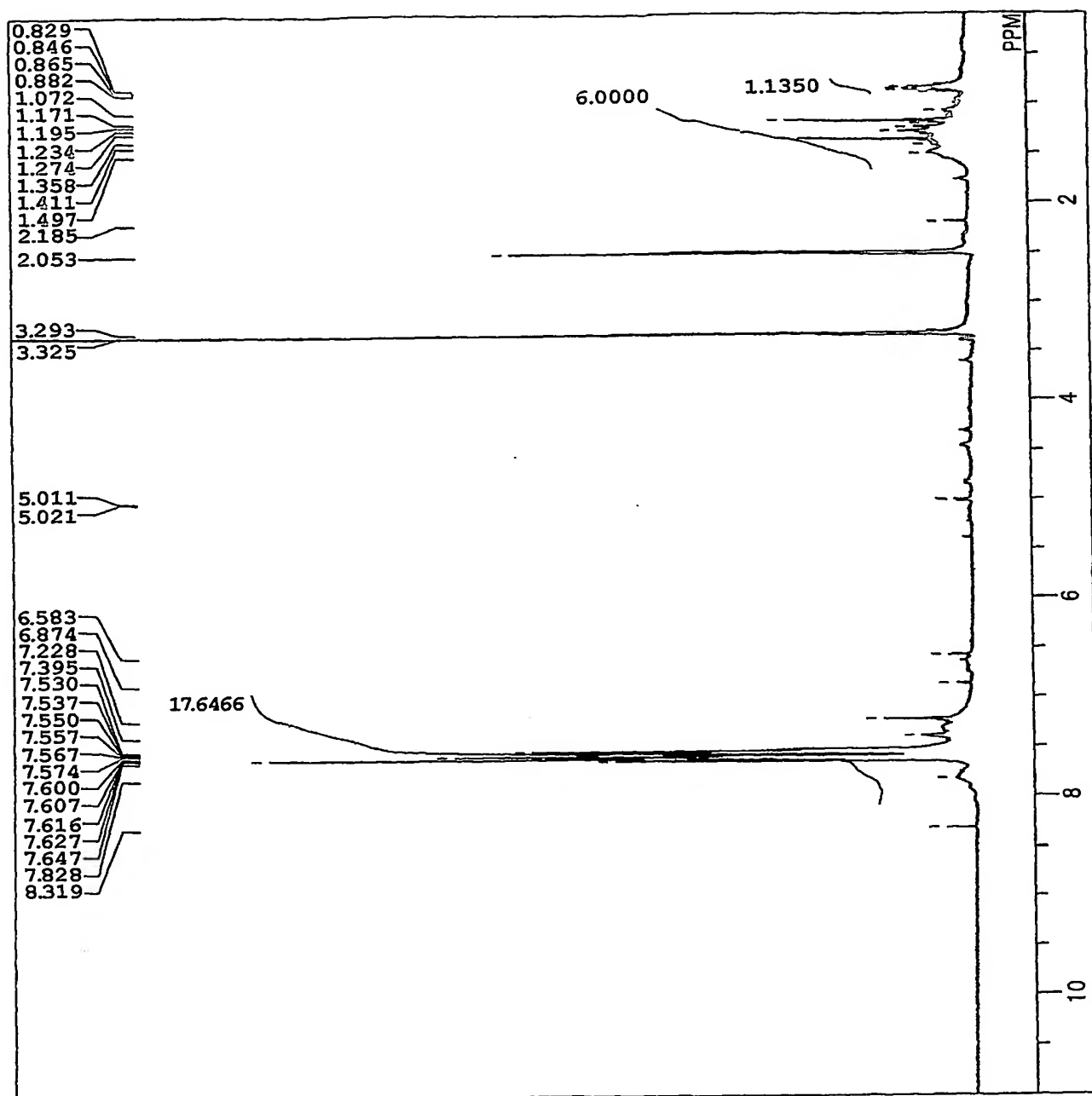


図25

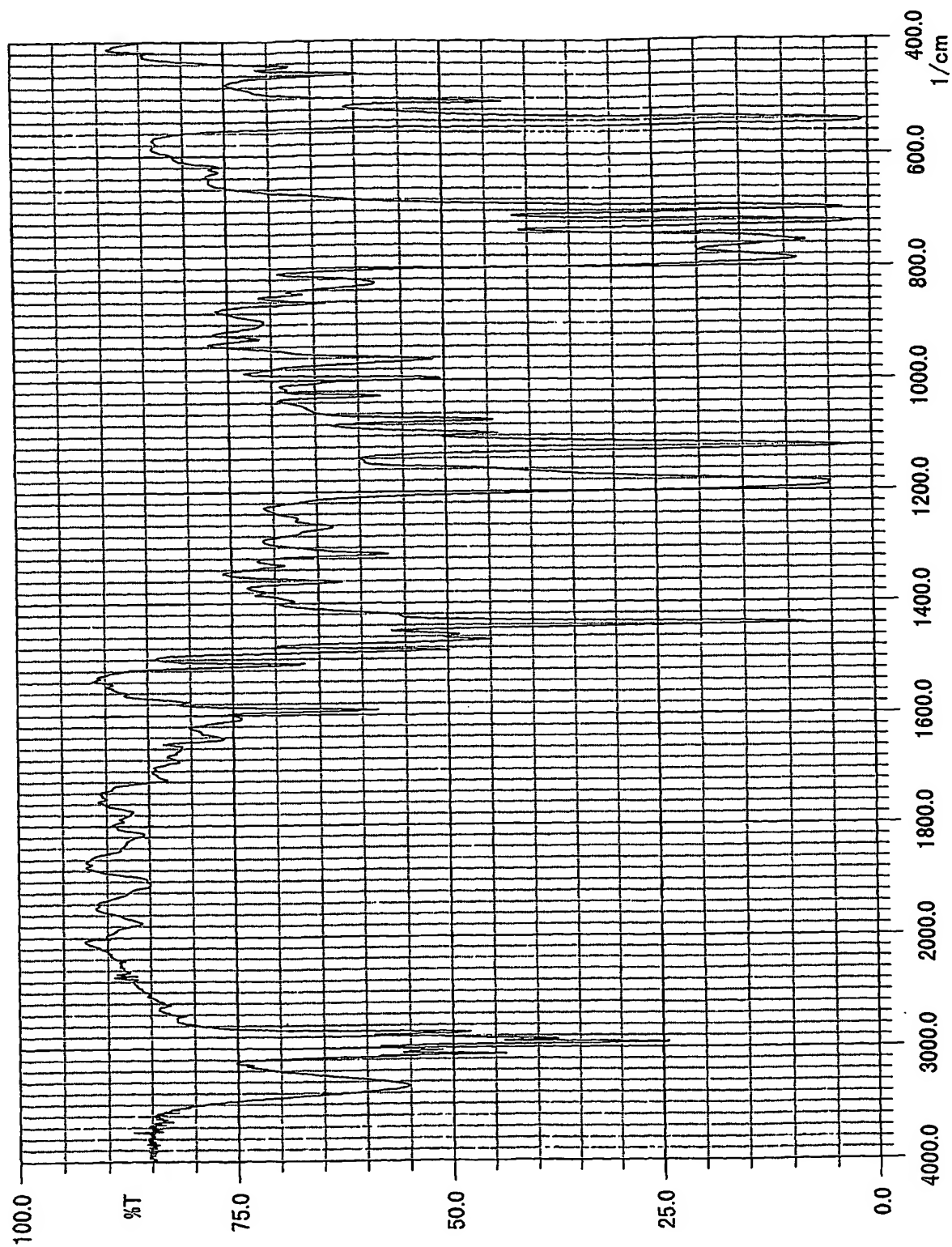


図 26

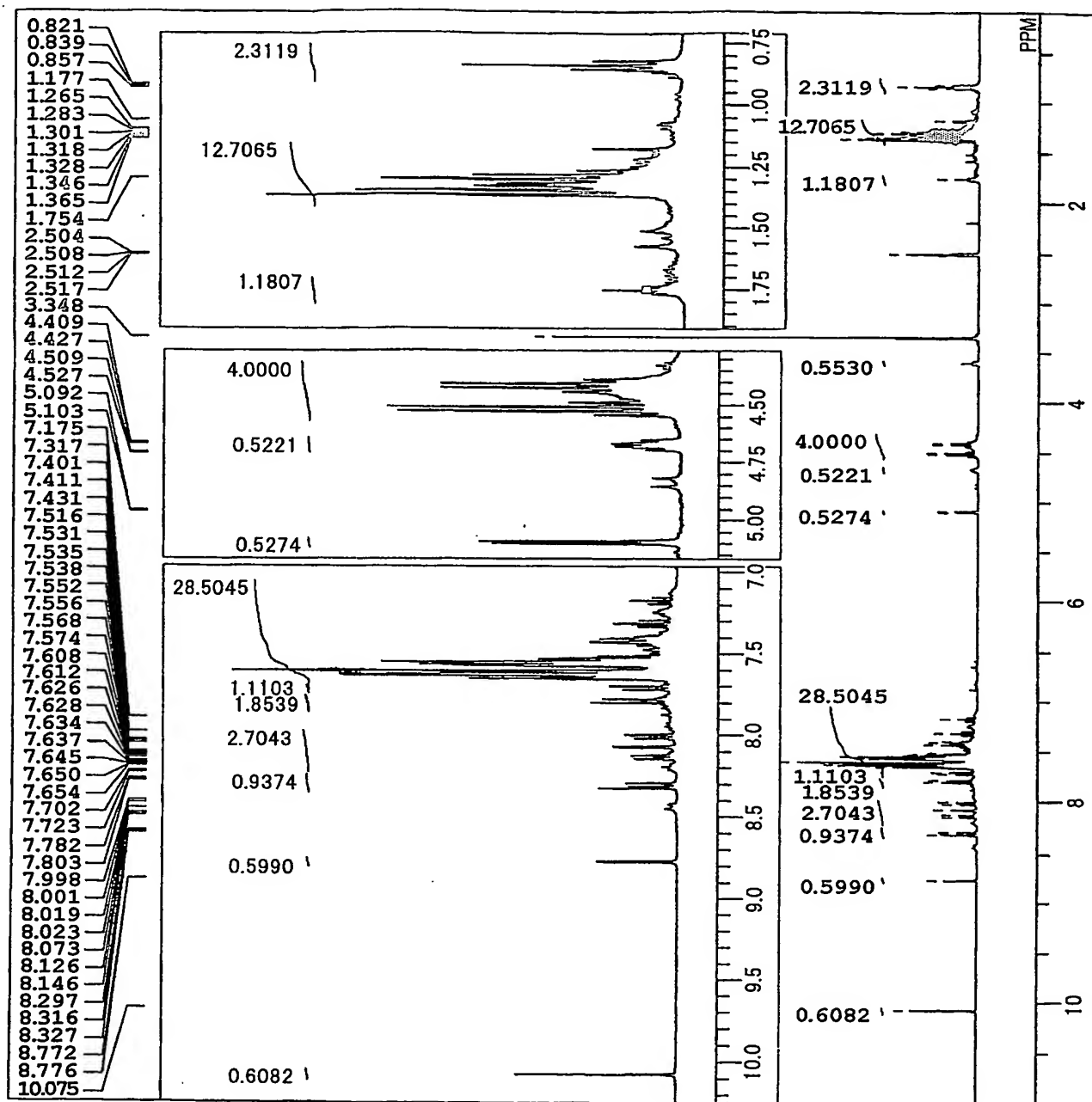


図27

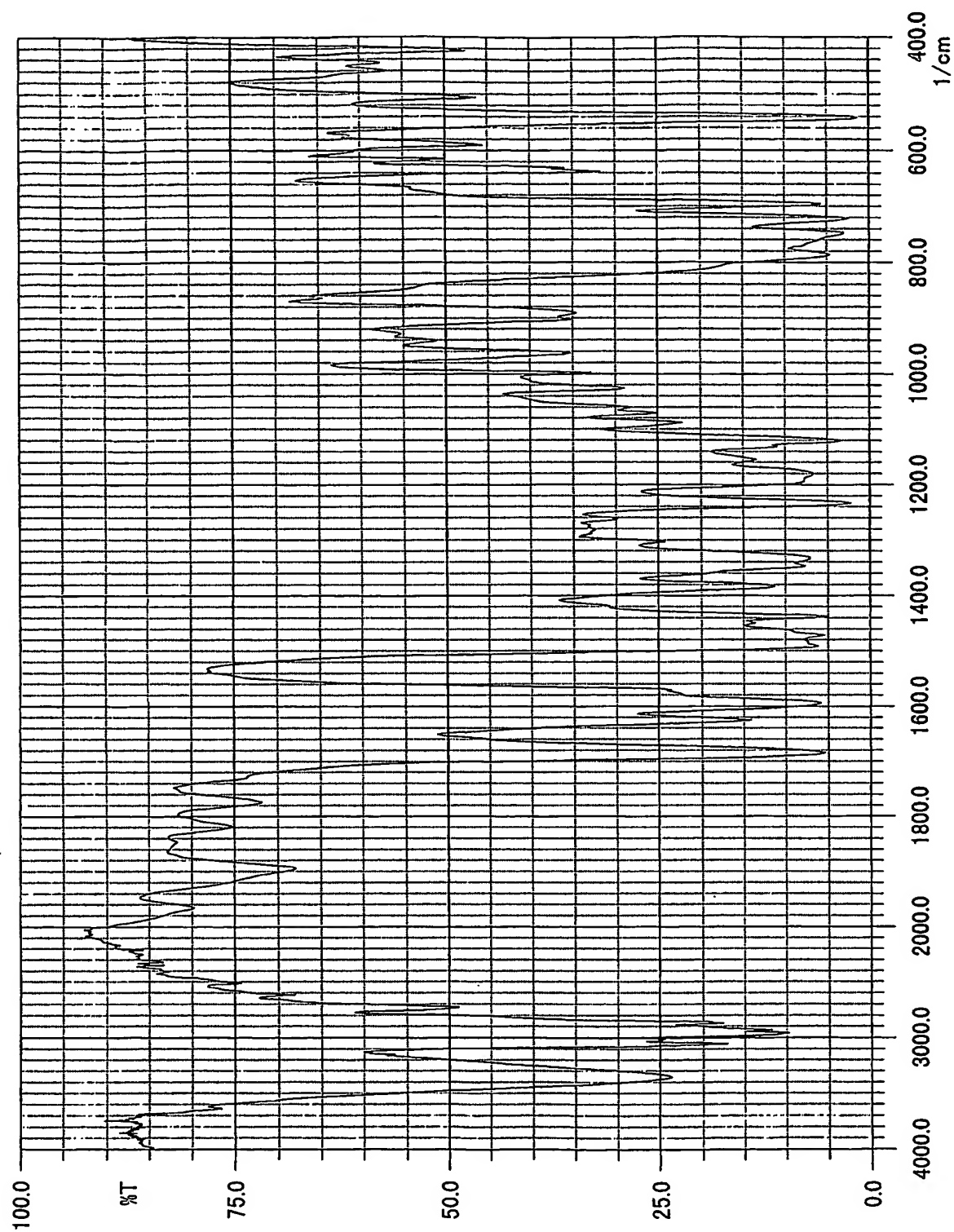


図 28

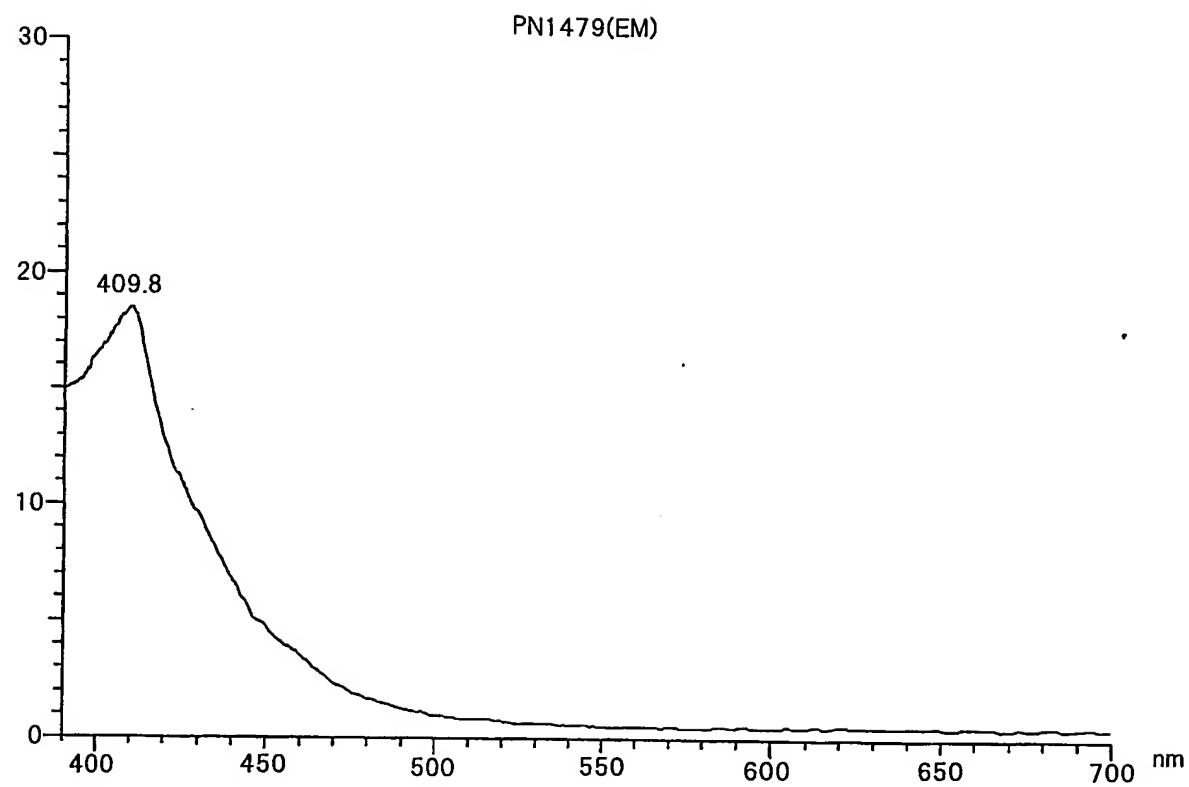


図 29

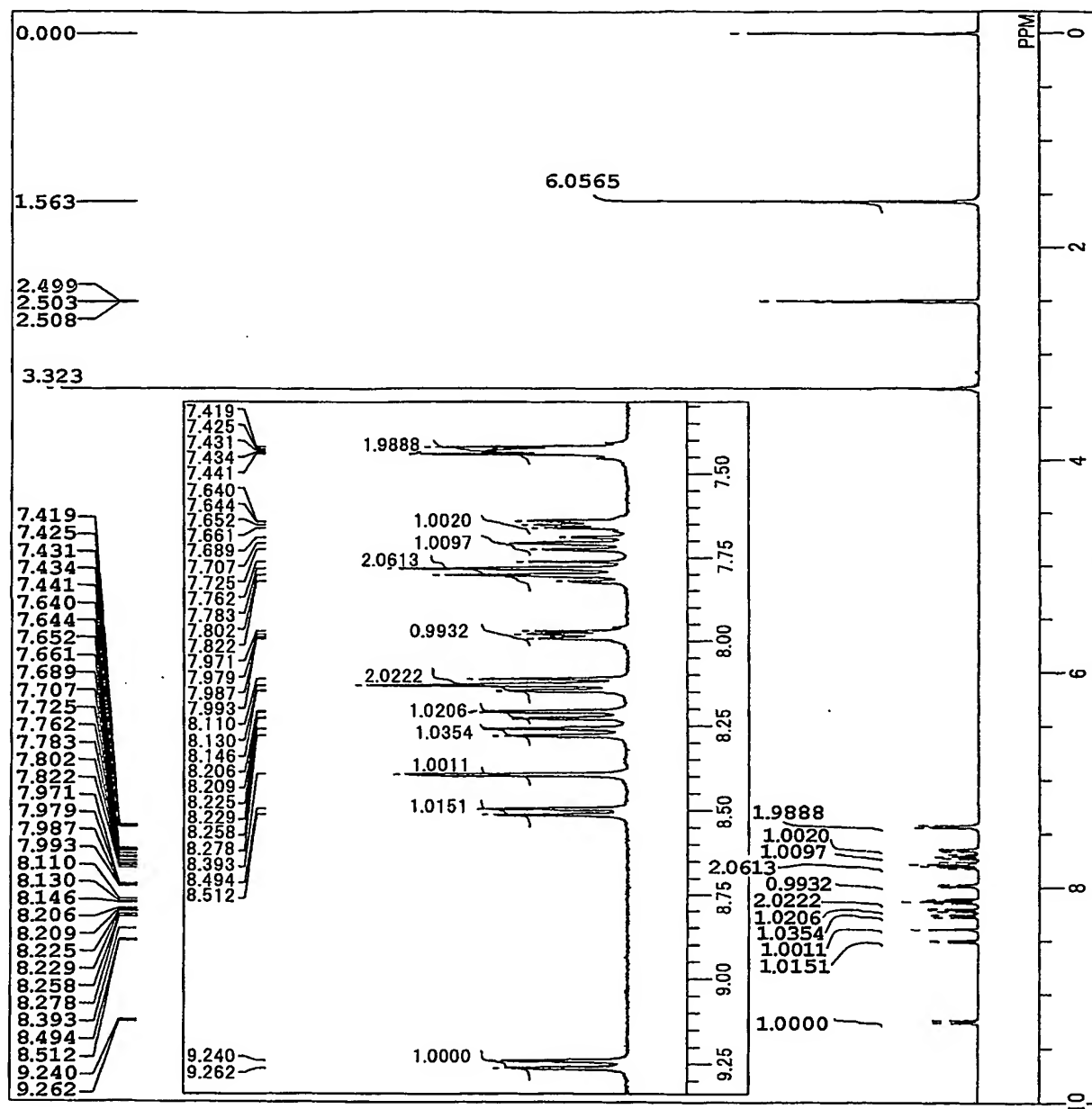


図30

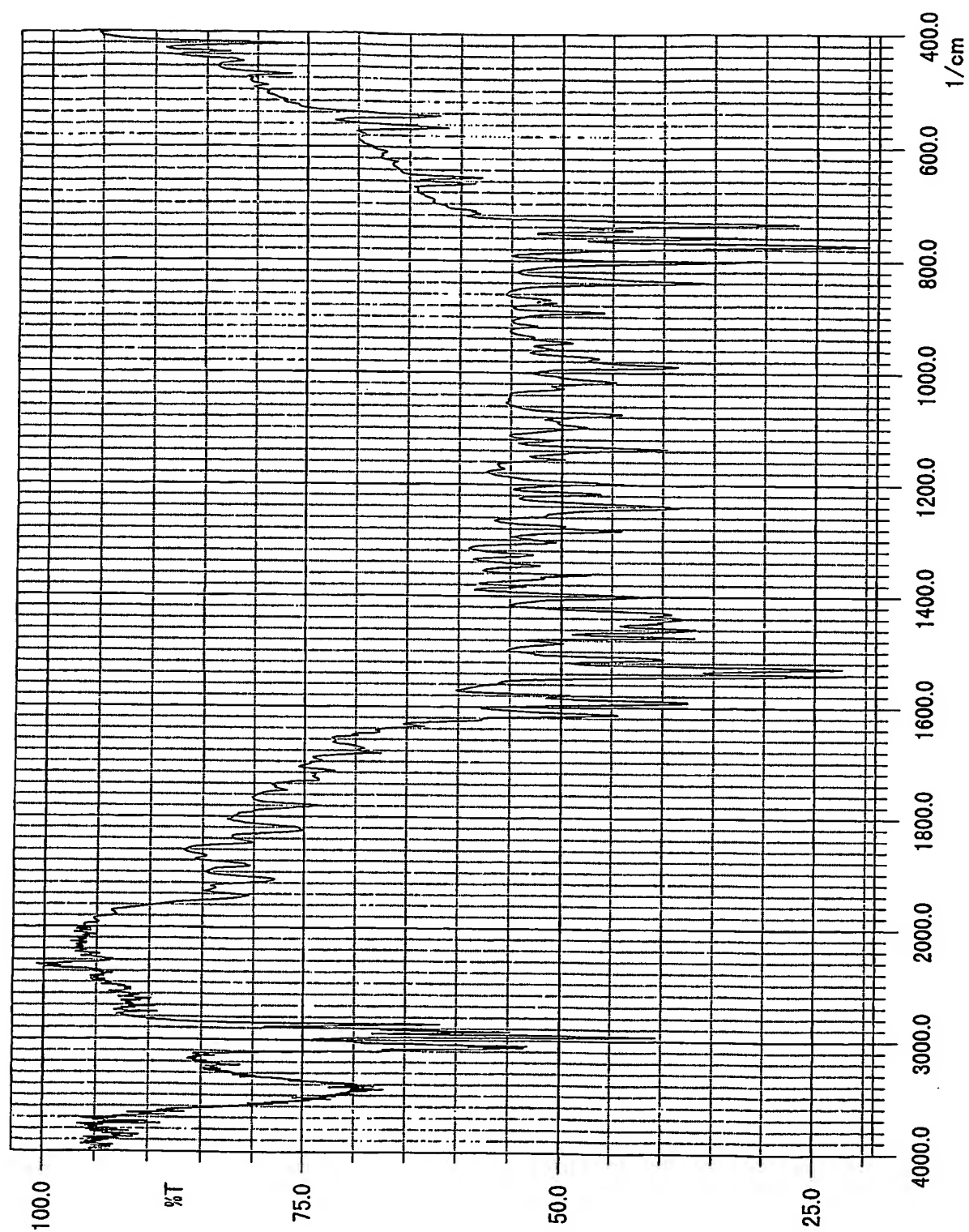
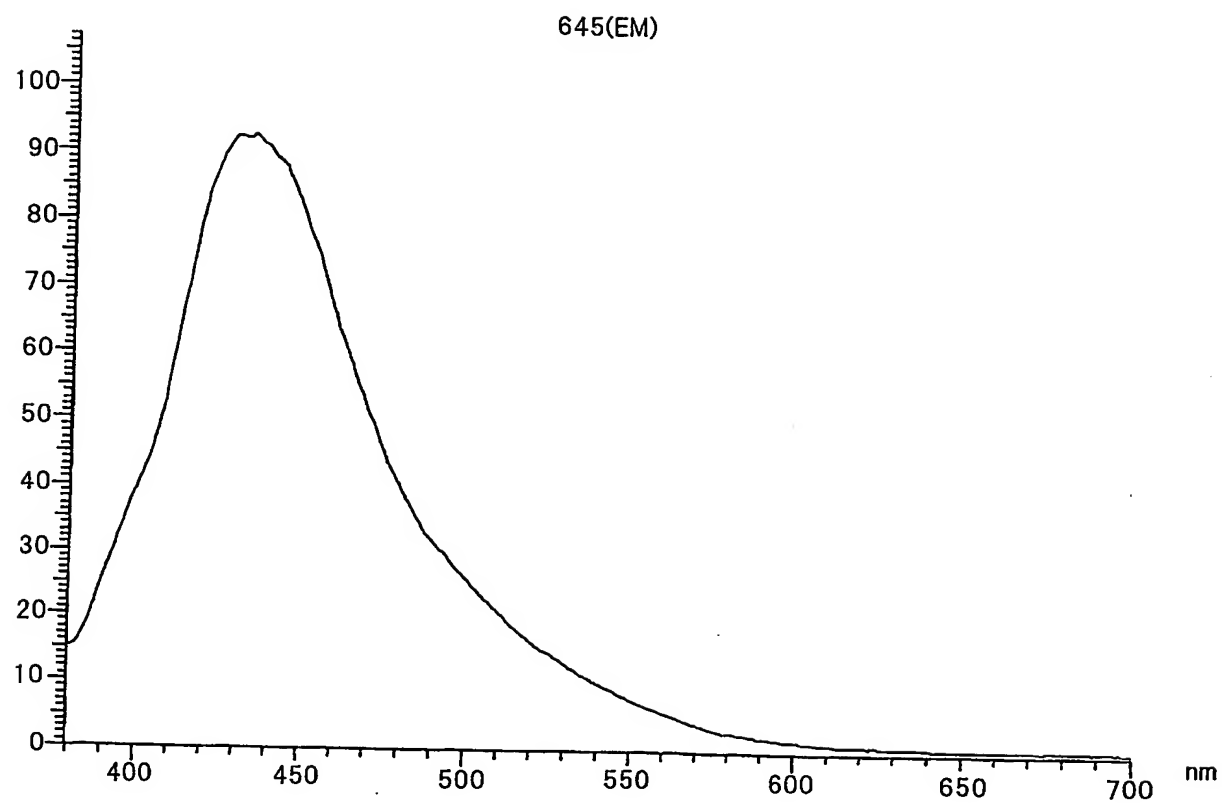


図 31



32

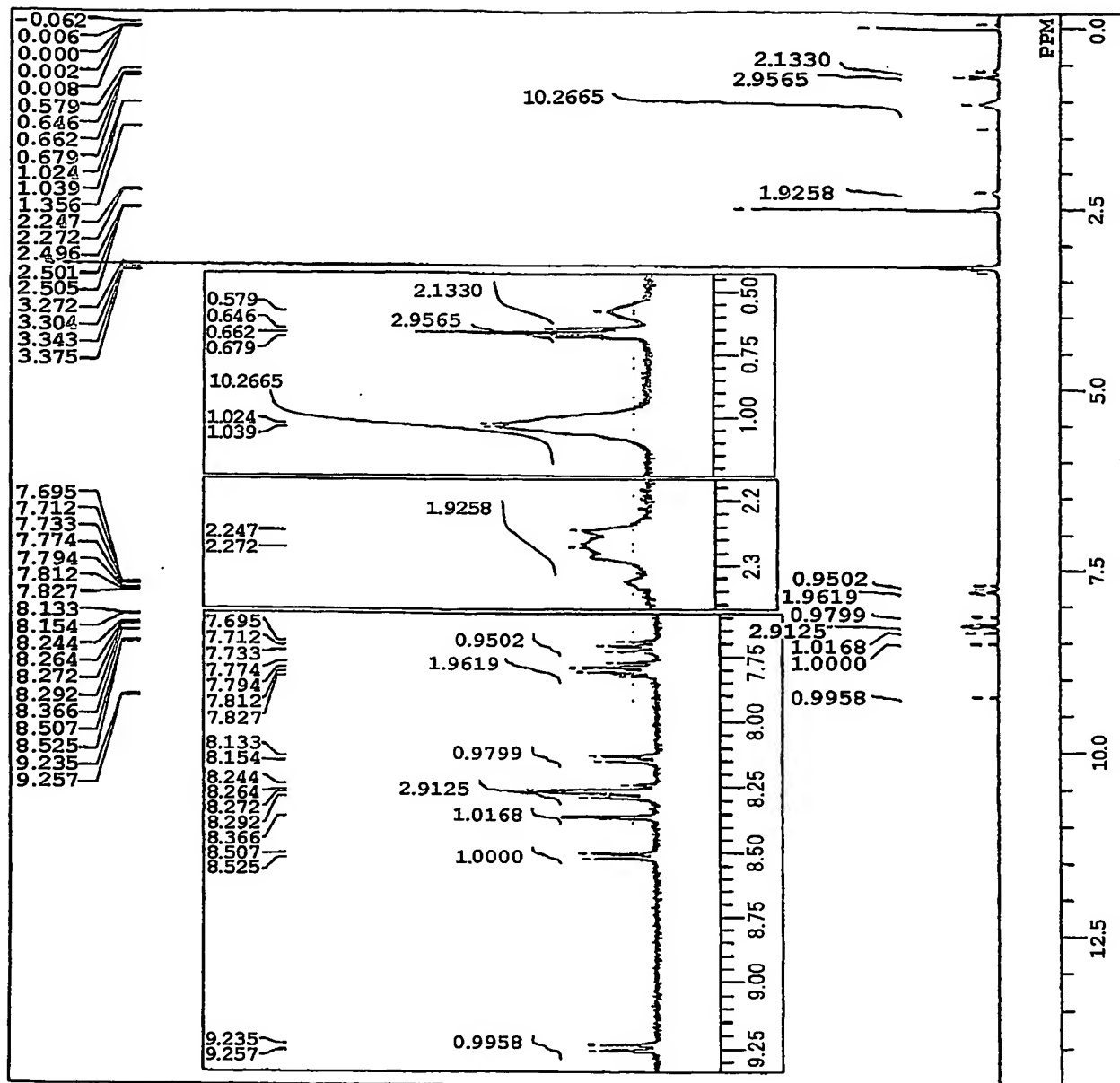


図 33

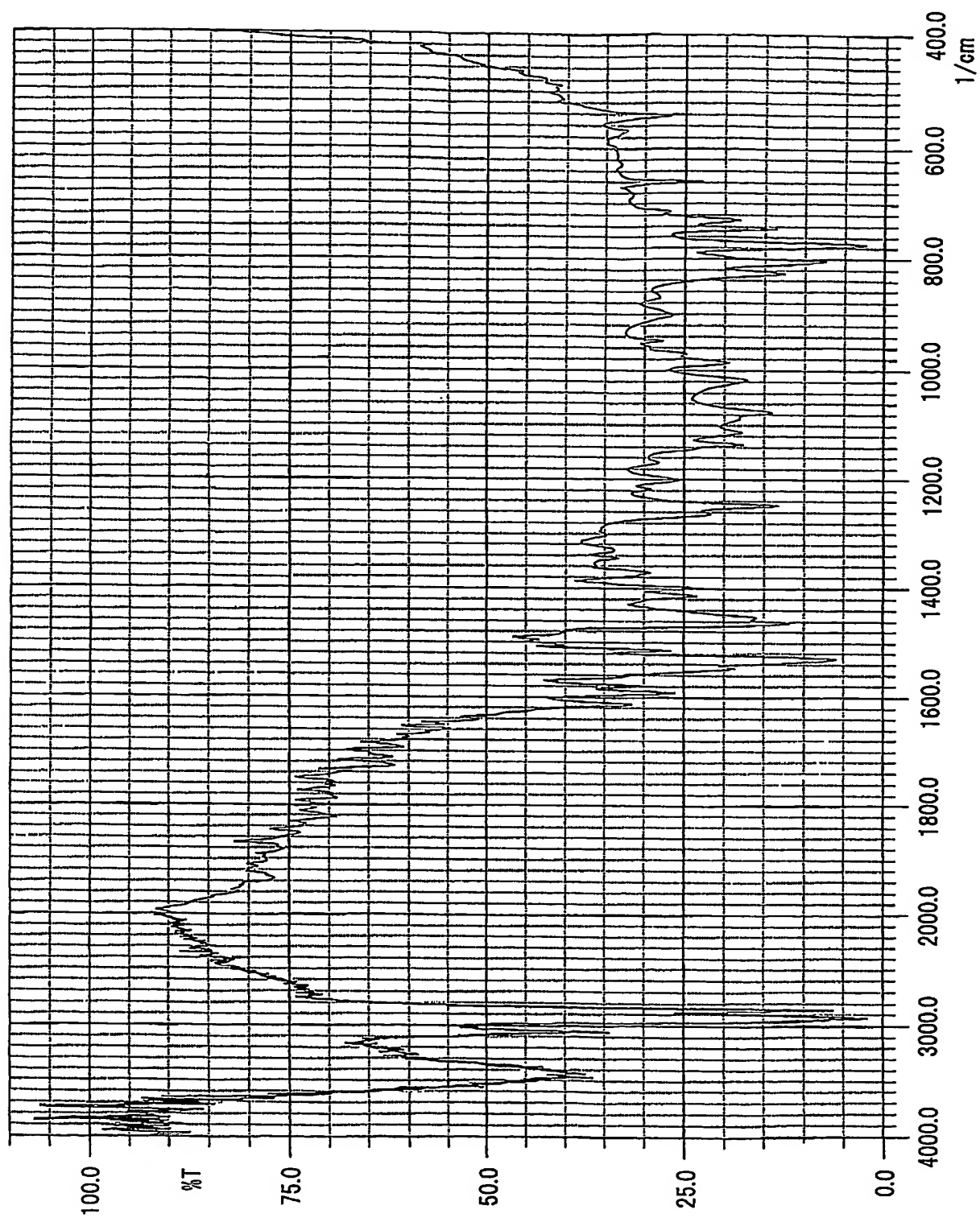


図 34

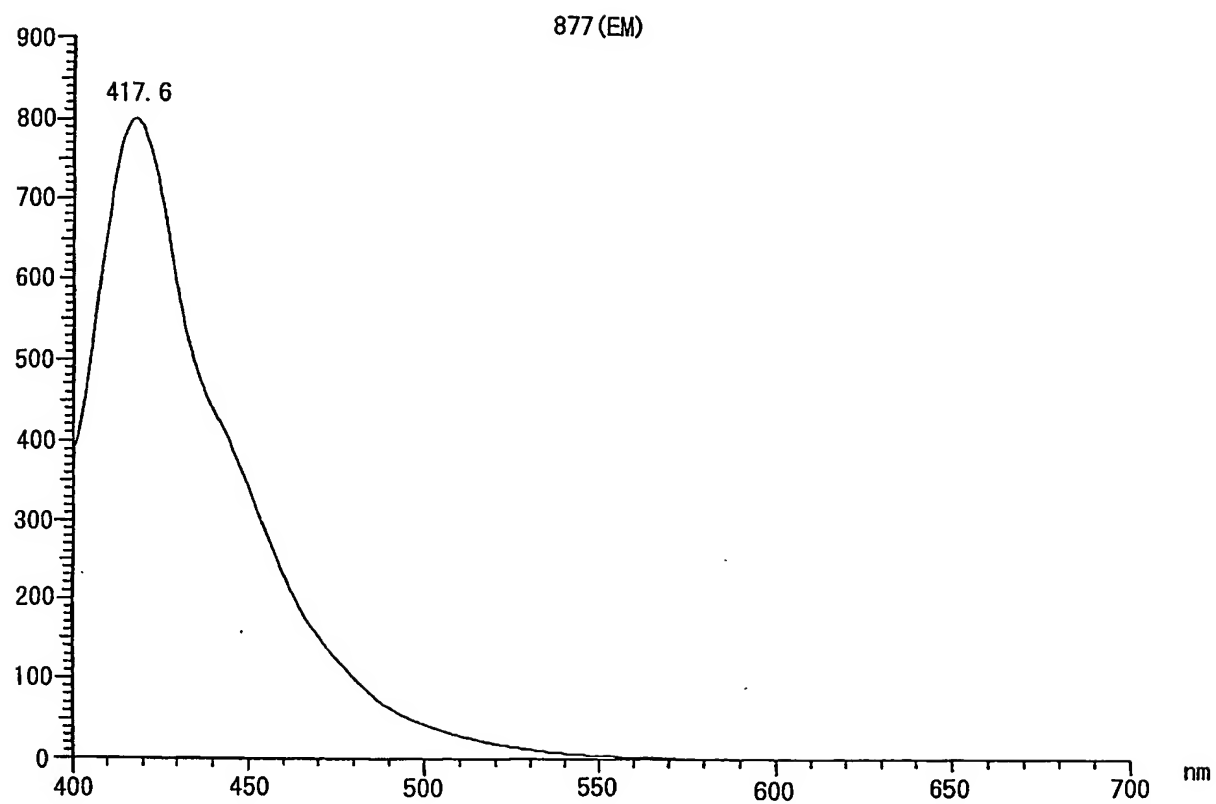
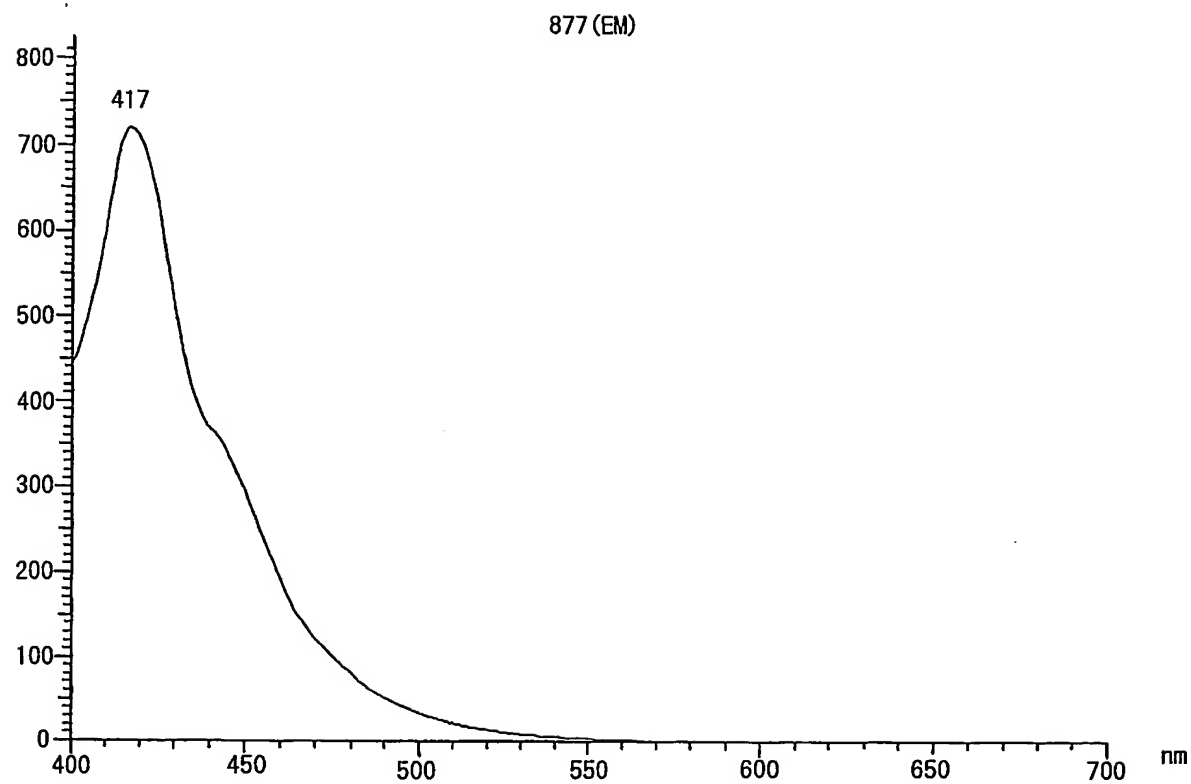


図 35



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003418

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D271/10, C09K11/06, C07C13/567, 1/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D271/10, C09K11/06, C07C13/567, 1/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-204262 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 30 July, 1999 (30.07.99), Par. Nos. [0020] to [0034]; examples (Family: none)	1, 3, 4, 6
X	JP 11-185960 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 09 July, 1999 (09.07.99), Par. Nos. [0020] to [0032]; examples (Family: none)	1, 3, 4, 6
Y	JP 2003-64003 A (Korea Institute of Science and Technology), 05 March, 2003 (05.03.03), Par. No. [0054]; Claims (Family: none)	2, 5, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 July, 2004 (13.07.04)

Date of mailing of the international search report
03 August, 2004 (03.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003418

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YU, J.W. et al., Long-Range Energy Migration in Photoexcited Polymers, Macromolecules, 2000, Vol.33, No.15, pages 5443 to 5447	2
X	NOMURA, K. et al., Synthesis of high molecular weight trans-poly(9,9-di-n-octyl fluorene-2,7-vinylene) by the acyclic diene metathesis polymerization using molybdenum catalysts, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2001, Vol.39, No.14, pages 2463 to 2470	2
A	JP 63-27848 A (Canon Inc.), 05 February, 1988 (05.02.88), Full text & US 5807974 A & GB 2313127 A1	2,5,6
A	JP 10-36487 A (Korea Institute of Science & Technology), 10 February, 1998 (10.02.98), Full text (Family: none)	2,5,6
A	KIM, J.K. et al., An alternating copolymer for a blue light-emitting diode, Polymer Bulletin, 1997, Vol.38, No.2, pages 169 to 176	2,5,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003418

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The entireties of claims 1, 3, 4 and a part of claim 6 relate to a group of inventions whose technical feature is a compound having a structure represented by the formula (1), while the entireties of claims 2, 5 and a part of claim 6 relate to a group of inventions whose technical feature is a compound having a structure represented by the formula (3).

The technical feature common to these two groups of inventions is a 9H-fluorene ring in the respective skeletons of the compounds. The international search, however, has revealed that a compound having such a skeleton is not novel since it is disclosed in document JP 11-204262 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 30 July, 1999 (30.07.99). (Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003418

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Consequently, the common technical feature cannot be a special technical feature, since the above-mentioned skeleton makes no contribution over the prior art.

Since there is no technical relationship between the two groups of inventions involving a same special technical feature which makes a contribution over the prior art, these inventions are not considered so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D271/10, C09K11/06, C07C13/567, 1/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D271/10, C09K11/06, C07C13/567, 1/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-204262 A (三井化学株式会社) 1999. 07. 30, [0020]-[0034], 実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6
X	JP 11-185960 A (三井化学株式会社) 1999. 07. 09, [0020]-[0032], 実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6
Y	JP 2003-64003 A (コリア インスティテュート オブ サイエンス アンド テクノロジー) 2003. 03. 05, [0054], [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	2, 5, 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 07. 2004

国際調査報告の発送日

03. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川口 裕美子

4C

3127

電話番号 03-3581-1101 内線 3451

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	YU, J. W. et al., Long-Range Energy Migration in Photoexcited Polymers, Macromolecules, 2000, Vol.33, No.15, pp.5443-5447	2
X	NOMURA, K. et al., Synthesis of high molecular weight trans-poly(9,9-di-n-octyl fluorene-2,7-vinylene) by the acyclic diene metathesis polymerization using molybdenum catalysts, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2001, Vol.39, No.14, pp.2463-2470	2
A	JP 63-27848 A (キヤノン株式会社) 1988.02.05, 全文 & US 5807974 A & GB 2313127 A1	2, 5, 6
A	JP 10-36487 A (財団法人韓国科学技術研究院) 1998.02.10, 全文 (ファミリーなし)	2, 5, 6
A	KIM, J. K. et al., An alternating copolymer for a blue light-emitting diode, Polymer Bulletin, 1997, Vol.38, No.2, pp.169-176	2, 5, 6

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1、3、4の全て、及び6の一部に係る発明は、式(1)で示される構造の化合物を技術的特徴とする発明群であり、また、請求の範囲2、5の全て、及び6の一部に係る発明は、式(3)で示される構造の化合物を特別な技術的特徴とする発明群である。

両発明群に共通の事項は、それぞれの化合物の骨格に9H-フルオレン環を有することであるが、当該骨格を有する化合物は文献JP 11-204262 A(三井化学株式会社)1999.07.30等の開示されているように新規ではないところ、当該骨格は先行技術の域を出ないから特別な技術的特徴にはなり得ない。

してみると、両発明群は先行技術を越える特別な技術的特徴を共有する関係になく、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。